



IMPERIAL INSTITUTE
OF
AGRICULTURAL RESEARCH, PUSA.

COMPTES RENDUS DE LA DEUXIÈME
COMMISSION DE L'ASSOCIATION INTERNATIONALE DE LA SCIENCE DU SOL

TRANSACTIONS OF THE SECOND
COMMISSION OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF SOIL SCIENCE

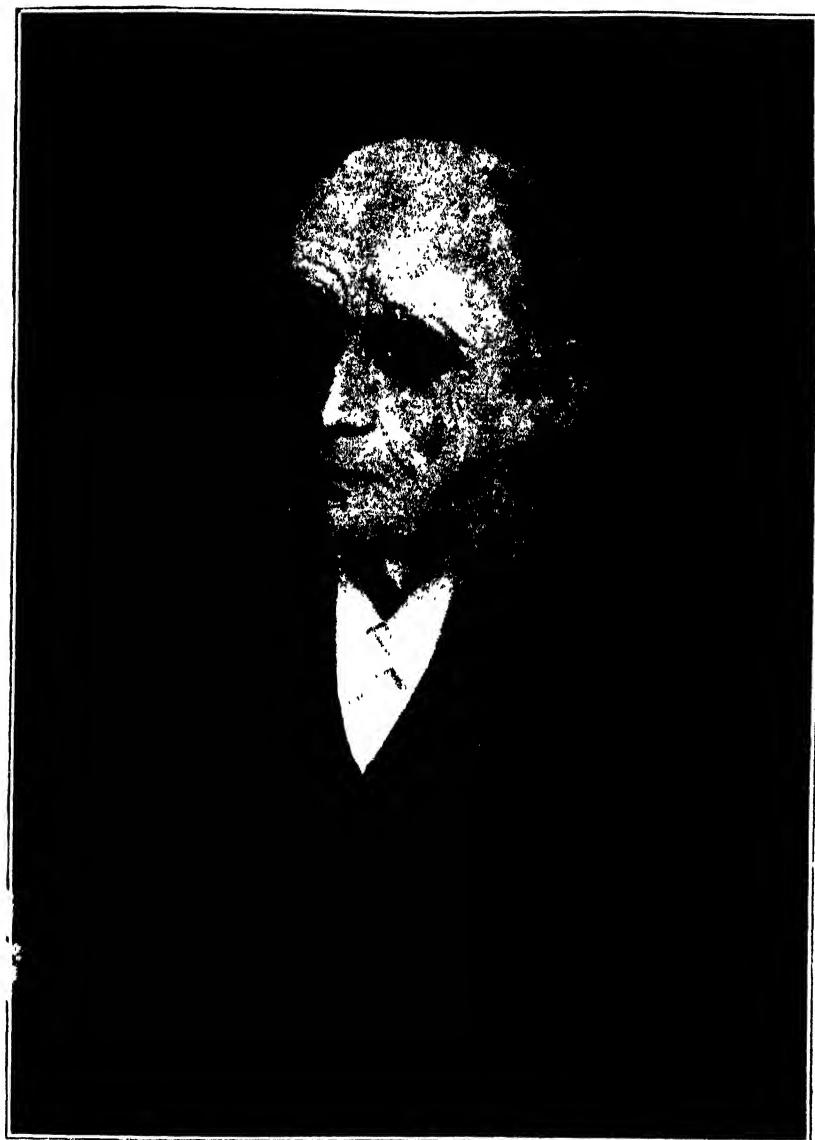
VERHANDLUNGEN DER ZWEITEN
KOMMISSION DER INTERNATIONALEN
BODENKUNDLICHEN GESELLSCHAFT

RENDICONTI DELLA SECONDA COMMISSIONE DELLA SOCIETÀ INTERNAZIONALE DELLA SCIENZA DEL SUOLO

COMUNICACIONES DE LA SEGUNDA COMISIÓN DE LA SOCIEDAD INTERNACIONAL DE LA CIENCIA DEL SUELO

GRONINGEN
(HOLLAND)
1927

VOLUME B
VOLUME B
TEIL . . . B
VOLUME B
VOLUMEN B



JACOB MAARTEN VAN BEMMELLEN
1831 - 1911



HARALD R. CHRISTENSEN

† 1926



K. K. GEDROIZ, Leningrad



N. M. COMBER

A. A. I. VON SIGMOND.

K. A. VESTERBERG

† H. R. CHRISTENSEN

D. I. HISSINK

Groningen (Holland), January 1st, 1927.

P R E F A C E.

As already stated in the preface to Volume A of the Transactions of the Second Commission of the International Society of Soil Science, the holding of the Meeting at Groningen in April 1926 was rendered possible by support from various quarters. It is now my pleasurable duty gratefully to acknowledge the contributions of the following Bodies:

1. Stikstoff—Syndikat, G.m.b.H.,
Berlin.
2. Nederlandsche Delegatie van de Chilisalpeterproducenten,
's Gravenhage.
3. Kali—Syndikaat,
Amsterdam.
4. Noord-Nederlandsche Kunstmesthandel,
Groningen.
5. Vereenigde Chemische Fabrieken,
Utrecht.
6. N.V. Kunstmesthandel, voorheen Hulshof & Co,
Utrecht.
7. Comptoir Belge du Sulfate d'Ammoniaque, Société
Anonyme,
Bruxelles.
8. Algemeen Proefstation der Algemeene Vereeniging van
Rubberplanters ter Oostkust van Sumatra,
Medan.
9. Verkoopkantoor voor Elzasser Kalizouten, Wm. H.
Müller & Co,
's Gravenhage.

The expenses connected with Volume B are so far only partly covered by the promised contributions from the American Organizing Committee of the First Congress and from the Dutch Gouvernement.

The minutes of the April meeting were written by Dr. Emil

Scherf and Dr. Max Trénel. The translation of the proposed methods, so far as this was necessary, was undertaken by Prof. Dr. F. Schucht (German) and Mr. H. J. Page (English). The French translation of these methods, as well as of the proposals, is the work of M.M. Ch. Brioux and A. Bruno. In the name of the Second Commission I have to thank these gentlemen for their kind assistance.

Owing to the death of Dr. Harald R. Christensen, Professor Dr. Einar Biilmann has been unable to finish in time the investigation of the method of determining soil acidity by means of the quinhydrone electrode. Professor Biilmann was, however, kind enough to send a resumé of the lecture given by him at Groningen *).

Finally my thanks are due to Dr. Jac. van der Spek, Groningen, for undertaking the correction of the proofs.

I have included in this Volume the portraits of the late Professor Dr. Jacob Maarten van Bemmelen (1830—1911) and of the late Dr. Harald R. Christensen († 1926). The death of so popular and energetic a member as Dr. Christensen is a great loss to our Society and especially to our Commission, in the work of which he took such an active part.

It is our privilege to include a portrait of the great Russian Soil Scientist, Professor K. K. Gedroiz, whose researches have been very largely directed to the questions of soil acidity and soil adsorption.

The fourth photograph is of those members of the Committee of the Second Commission who were present in Groningen, and the fifth is a group taken at Winschoten (Province of Groningen) during the excursion.

As in the case of Volume A, Volume B will be sent to all members of the Society of Soil Science, whilst a limited number will be reserved for new members. It will not be obtainable through booksellers, but will willingly be forwarded, on request, to Editors of scientific periodicals for review.

D. J. Hissink.

*) P.S. Just before the final sheet was printed, I received Prof. Biilmann's and Mr. Tovborg-Jensen's Report, which I was very glad to be able to include. There was, unfortunately, no time to have French and German translations made.

INHALTSVERZEICHNIS.

CONTENTS.

TABLE DES MATIÈRES.

Preface by D. J. Hissink

Tagesordnung	1—4
Agenda	
Programme	

Nachgekommene Abhandlungen.

Recherches complémentaires sur l'électrode à quinhydrone appliquée à la détermination du pH des sols par M.M. Ch. Brioux et J. Pien, Rouen, France	5—7
Contribution to discussion by A. M. Smith, Edinburgh, E. of Scotland College of Agriculture	8—9
Discussion on Soil Acidity by Sven Odén, Experimentalfältet, Sweden	10—29
Die Änderung der Reaktion durch altern der Bodenproben von Dr. B. Aarnio und mag. phil. Antti Salminen, Helsinki, Finnland	30—33
Verhandlungen	34—101
Anwesende Mitglieder	34—35
Erste Sitzung	36—39
Zweite Sitzung	40—60
A. Die Natur der Bodenazidität	40—44

B. Die Bedeutung der Bodenazidität für das Pflanzenwachstum	45—51
C. Die Bestimmung der Bodenazidität	52—64
 Dritte Sitzung	61—70
D. Das Kalkbedürfnis des Bodens	65—70
 Vierte Sitzung	71—75
Aequivalentgewicht der Humussäuren	71—72
Zusammenhang der Bodenreaktion mit der Bodenklassifikation	72—73
Ausführung von Feldversuchungen über die Kalkwirkung im Zusammenhang mit der Bestimmung des Kalkbedarfs im Laboratorium	73—75
 Fünfte (Schluss)-Sitzung	76
 Zur Bestimmung und Beurteilung der Bodenazidität; Vorschläge der II. Kommission	77—79
The Study and Determination of Soil Acidity; Proposals of 2nd Commission	80—82
Sur la Détermination et l'Etude critique de l'Acidité du Sol; Propositions de la 2ème Commission	83—85
 Offizielle Schlusssitzung im Universitätsgebäude	86—100
Official Close of the Meeting in the University Building	
Séance de Clôture officielle à l'Université	
 Sonstiges	101
Anlage I. Begrüßungsansprache des Präsidenten Prof. Dr. A. A. J. von 'Sigmond	102—106
Anlage II. On titration curves of humus Soils by Dr. D. J. Hissink and Dr. Jac. van der Spek	107—108
Anlage III. Review of the papers in the transactions of the second Commission of the International Society of Soil Science, Volume A, concerning the Soil Reaction by Harald R. Christensen	109—116

Anlage IV. Die Bodenadsorption. Bericht für die Groninger Sitzung der II. Kommission von Dr. D. J. Hissink	117—127
Anlage V. Über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von „S“ und „V“ von Prof. Dr. A. A. J. von 'Sigmond	128—145
Anlage VI. Zur Bestimmung und Beurteilung der Bodenazidität. Vorschläge von Prof. Dr. O. Lemmermann	146—148
Anlage VII. Neue Form der Chinhydronkette zur H-Ionenmessung im Boden von Ladislaus Smolík	149—150
Anlage VIII. Zur Methodik der potentiometrischen pH-Bestimmung des Bodens von Prof. Dr. F. Terlikowski	151—155
Exkursion	156— 174
Beilage I. Die Marschbildung an den Niederländischen Küsten	160—162
Beilage II. Die physikalischen und chemischen Veränderungen von Kwelderböden (Aussendeichböden oder Groden) nach der Eindeichung	163—165
Beilage III. Der Verlauf der Verwitterungsprozesse in den Niederländischen Meerestonablagerungen	166—167
Beilage IV. Das Hochmoorprofil: Valtherveen	168
Beilage Va. Die Kanalisation der Hochmoore in den niederländischen Provinzen Groningen und Drenthe	169—170
Beilage Vb. Die Abtorfung und Urbarmachung der Hochmoore	170—173
Beilage VI. Der „Hondsrug“	174
Proposed Methods	175—193
Vorgeschlagene Methoden	194—215
Méthodes proposées	216—235

On the determination of the reaction of soils by means
of the quinhydrone electrode by *Einar Biilmann*,
The Chemical Laboratory of the University of
Copenhagen and *S. Tovborg-Jensen*, The Danish
State Laboratory for Plant Culture, Lyngby,
Denmark (received February 12th, 1927) . . . 236—274

INTERNATIONALE BODENKUNDLICHE (PEDOLOGISCHE) GESELLSCHAFT.

SITZUNG DER ZWEITEN INTERNATIONALEN KOMMISSION

(Kommission für die chemische Bodenanalyse)

vom 2.-6. April 1926, GRONINGEN (Holland).

TAGESORDNUNG:

FREITAG, DEN 2. APRIL, im Gebäude „Harmonie“.

10 Uhr — Eröffnung der Sitzung vom Vorsitzenden, Prof.
Dr. Alexius A. J. von 'Sigmond.
— Kurze Erläuterungen zu den eingesandten Ar-
beiten von den Herren Autoren.
— Bericht von Dr. *H. R. Christensen* und Dr. *D. J.
Hissink.*
— Diskussion.

SAMSTAG, DEN 3. APRIL, im Gebäude „Harmonie“.

10 Uhr — Fortsetzung der Diskussion.

SONNTAG, DEN 4. APRIL.. Ruhetag.

MONTAG, DEN 5. APRIL. Exkursion unter Leitung von
Ir. J. Heidema aus Groningen. Besichtigung 1) der
Hochmoorkultur und 2) des Polder- und Kwelder-
gebietes.

DIENSTAG, DEN 6. APRIL.

10 Uhr — im Gebäude „Harmonie“.
— Zusammenfassung der Schlussfolgerungen und Re-
daktion der Vorschläge für den ersten boden-
kundlichen Kongress (Washington, Juni 1927).
15 Uhr — Offizielle Schlusssitzung im Universitätsgebäude.
17 Uhr — Besichtigung des Universitätsgebäudes und Emp-
fang seitens des Senats.
18 Uhr — Gemeinschaftliches Diner.

Die Besichtigung der Laboratoria ist von den Herren Pro-
fessoren und Direktoren gütigst gestattet.

INTERNATIONAL SOCIETY OF SOIL SCIENCE (PEDOLOGY).

MEETING OF THE SECOND INTERNATIONAL COMMISSION

(Commission for Chemical Soilanalysis)

From 2nd to 6th April 1926, GRONINGEN (Holland).

AGENDA:

FRIDAY, APRIL 2nd, in the "Harmonie".

- 10 a.m. -- Opening of the meeting by Prof. Dr. *Alexius A. J. von 'Sigmund.*
- Short exposés of the various papers by their respective authors.
- Report by Dr. *H. R. Christensen* and Dr. *D. J. Hissink.*
- Discussion.

SATURDAY, APRIL 3rd, in the "Harmonie".

- 10 a.m. — Continuation of the discussion.

SUNDAY, APRIL 4th. No meeting.

MONDAY, APRIL 5th. Excursion conducted by Ir. *J. Heidema.*

Inspection of 1) peat-moor-culture and 2) polder- and kwelder-areas.

TUESDAY, APRIL 6th.

- 10 a.m. — in the "Harmonie".

Formulation of conclusions and proposals for the First International Congres at Washington, (June, 1927).

- 3 p.m. — University.

Official close of the meeting.

- 5 p.m. — Inspection of the University building and reception by the Senate.

- 6 p.m. — Dinner.

The Professors and Directors have kindly given their consent to an inspection of the Laboratories.

ASSOCIATION INTERNATIONALE DE LA SCIENCE DU SOL (PEDOLOGIE).

ASSEMBLÉE DE LA DEUXIÈME COMMISSION INTERNATIONALE

(Commission pour l' Étude Chimique du Sol)
du 2 au 6 avril 1926, GRONINGUE (Pays-Bas).

PROGRAMME:

VENDREDI, 2 AVRIL, à l' „Harmonie”.

10 heures — Ouverture de l'Assemblée par le Prof. Dr. *Alexius A. J. von 'Sigmond.*
— Exposés succincts des articles par leurs auteurs.
— Rapport par le Dr. *H. R. Christensen* et le Dr. *D. J. Hissink.*
— Discussion.

SAMEDI, 3 AVRIL, à l' „Harmonie”.

10 heures — Continuation de la discussion.

DIMANCHE, 4 AVRIL. Pas d'assemblée.

LUNDI, 5 AVRIL. Excursion sous la conduite de M. l'Ing. *J. Heidema.* Visite des cultures 1) dans les anciennes tourbières et 2) dans les régions des „polders” et des „kwelders”.

MARDI, 6 AVRIL.

10 heures — à l' „Harmonie”.

Fixation des conclusions et des propositions pour le Premier Congrès International à Washington, (Juin, 1927).

15 heures — Université.

Clotûre officielle de l'Assemblée.

17 heures — Visite de l'Université et réception par le Sénat.

18 heures — Diner.

Les Professeurs et les Directeurs ont donné l'autorisation de visiter les Laboratoires.

Prof. Dr. ALEXIUS A. J. VON 'SIGMOND, Budapest.

Prof. Dr. GEORG WIEGNER, Zürich.

Prof. Dr. N. M. COMBER, Leeds.

Prof. Dr. ROBERT BALLENEGGER, Budapest.

Dr. H. R. CHRISTENSEN, Lyngby.

Dr. D. J. HISSINK, Groningen (Holland),

Herman Colleniusstraat 25.

RECHERCHES COMPLÉMENTAIRES SUR L'ÉLECTRODE À QUINHYDRONE APPLIQUÉE À LA DÉTERMINATION DU pH DES SOLS

par M.M.

Ch. Brioux et J. Pien,
Rouen, France.

De l'influence d'une macération préalable sur la valeur du pH des sols.

Le pH électrométrique des sols varie quelque peu suivant qu'on le détermine immédiatement, après une courte agitation avec de l'eau distillée bouillie, ou suivant qu'on le détermine après une macération plus ou moins prolongée.

Nous arrivons aux conclusions suivantes.

1^o. Le pH (hydrogène) des suspensions de sols tend à augmenter numériquement après une macération un peu prolongée, et l'équilibre est plus vite obtenu dans l'électrode à hydrogène.

Exemples:

N°. des terres.	pH (hydrogène)		
	sans macération préalable.	Macération de	
		15 à 20 heures.	24 heures.
873	6,19	"	6,26
1129	5,54	"	5,66
2345	6,10	6,52	6,62
2357	5,91	6,38	6,52
2574	6,45	"	6,62
2597	6,29	6,55	6,68
2598	6,18	6,20	6,26
2679	6,00	"	6,19
B	7,10	7,25	7,25
J	7,40	7,62	7,61

2^o. Le pH (quinhydrone) des suspensions de sols n'est que très peu ou pas modifié par une macération préalable, même prolongée.

Exemples:

N°. des terres	pH (quinhydrone) 3 minutes.	Des suspensions après macération de		
		3 heures.	20 heures.	24 heures.
873	6,98	"	"	6,90
1129	6,30	"	"	6,22
2345	6,70	"	6,68	6,66
2357	6,63	"	6,65	6,64
2574	7,36	"	"	7,40
2597	7,16	7,13	7,06	7,11
2598	6,51	6,55	6,50	6,49
2679	6,81	"	"	6,77
B	7,92	7,90	7,92	7,92
J	7,92	"	"	7,91

Tous ces chiffres sont sensiblement plus élevés que ceux du tableau précédent se rapportant au pH déterminé à l'électrode à hydrogène.

3°. Le pH (quinhydrone) des centrifugats, toujours plus acide au début, que celui des suspensions, est au contraire très influencé par la durée des agitations et macérations; la concentration en ions H diminue progressivement, mais l'équilibre semble atteint après 20 à 24 heures; le chiffre obtenu alors concorde avec le pH (hydrogène) mesuré après le même temps de macération sur les suspensions de sols.

N°. des terres.	pH (quinhydrone) des centrifugats après macération de				pH (hydrogène) des suspensions après 24 heures.	pH (quinhydrone) des suspensions de sols.
	3 minutes.	3 heures.	20 heures.	24 heures.		
873	5,88	"	"	6,19	6,26	6,90
1129	5,20	"	"	5,74	5,66	6,22
2345	6,13	6,43	6,74	6,68	6,62	6,66
2357	5,77	6,13	6,38	6,34	6,52	6,44
2574	6,05	"	"	6,66	6,62	7,40
2597	5,87	6,34	6,58	6,64	6,68	7,11
2598	5,66	6,05	6,23	6,26	6,26	6,49
B	6,35	7,15	"	7,20	7,25	7,92
J	6,87	7,36	7,55	7,55	7,61	7,91

Le pH (quinhydrone) déterminé sur des centrifugats obtenus après une vive mais *courte agitation* est donc inexact et sensiblement trop acide.

La plupart des sols cidessus sont des sols de limon des plateaux ou d'argile à silex.

En résumé. Pour les sols de notre région, il semble bien que les pH déterminés à l'aide de l'électrode à quinhydrone *sur des suspensions* de sols sont numériquement trop élevés; les pH déterminés *sur les centrifugats* après une courte agitation sont numériquement trop faibles; par contre on trouve une bonne concordance entre les pH (quinhydrone) sur centrifugats et les pH (hydrogène) sur suspensions, lorsque l'un et l'autre sont déterminés après une macération préalable de 20 à 24 heures coupée de quelques agitations.

On serait donc plus certain de l'exactitude des mesures en faisant subir aux terres une macération préalable, dans des récipients en verre neutre, comme cela se pratique ordinairement aux Etats-Unis¹⁾.

Nota. Les pH (hydrogène) ont été déterminés sur 10 gr. de terre en présence de 50 cc d'eau distillée bouillie.

Pour les pH (quinhydrone), on opérait sur 5 gr. de terre et 20 cc d'eau, ou sur des macérations préparées avec des quantités plus fortes, mais proportionnelles.

¹⁾ Voir également l'étude de Carsten Olsen (*Studies on the hydrogen ion concentration of the soil . . .*), Laboratoire de Carlsberg, 15e Volume, no. 1, p. 14 et 15.

CONTRIBUTION TO DISCUSSION

by

A. M. Smith,

Edinburgh, E. of Scotland College of Agriculture.

(Full paper to be published later).

Several workers have laid stress upon the importance of the relative proportions of exchangeable bases on the behaviour of a soil and there are figures (*Hissink and Page & Williams*) showing how manurial treatment in plot experiments may alter those proportions. I do not know, however, of any investigation on the same effect due to the addition of small quantities of salts to a soil in the laboratory. The differences found in soils from experiment plots are quite pronounced but the probable field error due to soil variation may be considerable and moreover there is evidence that storing a soil may bring about changes in both the total and relative proportions of its exchangeable bases. On the other hand, laboratory error (including sampling and analysis) is defined and easily determined and the results obtained by treating a soil in the laboratory can give reliable figures, although the method is admittedly artificial.

A series of soils were treated with solutions of CaCl_2 and $(\text{KCl} + \text{NaCl})$ both N/50 with respect to Cl' , and with those solutions diluted ten times. The ratio of soil : solution was 3 : 10. With N/50 solutions the quantities of salts employed were of course far in excess of what would be regarded as an average manurial dressing but the treatment with a N/500 solution e. g. $(\text{KCl} + \text{NaCl})$ was analogous to 1 cwt. mixed chlorides per acre and 3" rain on the top $\frac{3}{4}$ " layer of soil, or 10 cwts., 30" and 7"—8" respectively. The soils were washed free from excess soluble salts and air-dried. The organic content and total amount of exchangeable bases were usually slightly reduced.

The results show that N/50 CaCl_2 brought about a marked

increase in exchangeable calcium at the expense of the other three bases; that N/50 ($KCl + NaCl$) effected a large increase in exchangeable potassium and a small increase in exchangeable sodium; that with N/500 solutions the changes were quite small and comparable to those found in the aforementioned plot experiment investigations.

The following table will give an idea of the changes which were found.

Soil.	Treatment.	Total Mg. E. per 100 gm soil.	Exchangeable Bases.			
			Percentage of Total			
			Ca.	Mg.	K.	Na.
170 N.	—	10.83	88.43	8.70	1.34	1.53
	($KCl + NaCl$) N/50	10.67	76.23	7.12	14.28	2.38
	„ N/500	10.73	88.84	7.41	3.23	.54 (?)
277	—	9.01	84.29	9.15	3.69	2.89
	N/50 $CaCl_2$	8.28	91.49	4.80	2.90	.81
	N/500 $CaCl_2$	8.42	87.64	7.93	2.89	1.56

The difference in the replacing energies of potassium and sodium in equimolecular solution is interesting in view of Wiegner's recent work on clay and the hydration of cations.

DISCUSSION ON SOIL ACIDITY

by

Sven Odén,

Experimentalfältet, Sweden.

Chapter 1.

Introduction.

- The problems of soil acidity may be grouped under the following principal points of view.
 1. What is the cause of the two experimentally established facts: first that various soils show a relatively great variation in their hydrogen (and consequently hydroxyl) ion concentration, secondly that for a distinct soil the variation is relatively small and the hydrogen ion concentration (defined through pH) thus a fairly constant property of the soil?
 2. How is the hydrogen ion concentration of the soil affected by added chemicals (acid, bases, salts, dung, etc.) and what quantities are necessary to bring about a certain change in the hydrogen ion concentration?
 3. What is the biological significance of the hydrogen ion concentration and what are the relations between pH and the microbiological flora and fauna and the character and development of plant life?

The present paper will not deal with the last question but is strictly confined to the physico-chemical aspects of soil acidity. That plants and microorganisms may in their life actions change the acidity of the soil is admitted but it is not accepted

as a principal factor and the living organisms are not thought responsible for the characteristic acidity. The chemical substances derived from decomposition of plants, namely the humic acids, are on the contrary of principal importance, and when at the same time lime is present, the complex: (CaO + humic acids) plays an important role as a regulator of acidity (10). According to the writer's view the complexity of observed phenomena and the widely diverse opinions with regard to the acidity problem is due to that the soil tacitly is dealt with as it is: as the complex mixture of minerals, humic acids, other organic acids, and organisms and he is of opinion that it is necessary at first to deal with the relatively more simple components before approaching the much more complex problems of the soil. In earlier papers he has tried to do this with regard to the humic acids (9). In the present paper he feels justified to draw attention to some work carried out in his laboratory on mineral deposits not yet transformed to soils and thus free from humic material. The term proposed to distinguish such soils as "presoils" indicates that they are *previous* to the proper soil formation. In most cases the presoils are identical with the subsoil, but not necessarily since strata of quite different mineralogical composition may underlie a soil. In trying to answer the questions, what is the nature of soil acidity and how may it be changed by added chemicals Mr. H. Page (13) gives an excellent summary of recent views, and accounts for most facts observed on the hypothesis of an "acidoid" colloid mixture of aluminosilicic acids and humic acids.

I think the image he gives us of base exchange and the various degrees of acidity put forward by *H. Kappen* (6,7) and others will be most widely accepted. But his theory is not complete and in putting an hypothetical coating of aluminosilicic acid round the soil-particles he gives no explanation neither to the great variations in soil acidity in nature, nor any reason for the adsorption of the OH-ions which is not only an hypothesis by *S. E. Mattson* (8) but an experimentally established fact.

Further no indications how these hypothetical aluminosilicic acids are formed, are given. From Mr. Page's paper I have accepted the term "acidoid" colloid as a particle of negative charge capable of fixing H-ions as an outer swarm in the fluid round the particle. An "alcalinoid" particle thus would be a

particle reacting with OH-ions and probably in itself of positive charge (?)

These questions on particle charge and aggregation have already been discussed by me in a previous paper (11) and need not be repeated here.

The best way to get hold of such a complex group of phenomena as are involved in soil acidity would according to my opinion be to start with the rock and rock-minerals from which the soil is derived, then to pass to presoils and subsoils in which the humic compounds play no rôle, further to study the humic substances, both synthetic and extracted from soils, before an exhaustive answer can be given with regard to the soil itself.

Meanwhile the practical application of acidity tests and liming experiments, having been rather successful (*Arrhenius* (2), *Christensen, Hissink, Hudig*) need not wait for a definite theoretical solution of the problems to continue their useful work.

The writer has not been fortunate enough to carry through any complete and detailed research along these lines, but he has made some observations on certain aspects of the problems in question which though yet confined to very few soils or rather what ought to be called "presoils" seems to be of interest, and he therefore feels justified in raising some questions on certain points for the present very little taken into consideration. Even if the answers involve hypothetical and provisory assumptions the experimental tests have been carried out with great precautions and care and the results are corroborated by various of my assistents, of which I especially wish to thank Mr. G. Lindelöf, Mr. Karl Lundblad and Mr. A. Silver-sparre for the valuable aid they have given.

Chapter 2.

What is the cause of soil acidity or alkalinity?

The cause of soil acidity or alkalinity is to be sought for in the weathering action of with carbon dioxide charged waters on the mineral-particles of the rocks and presoils. This primary action and the results thereof are modified by the organic or humic matters originally derived by the photosynthesis of the green cells which from water and carbon dioxide build up

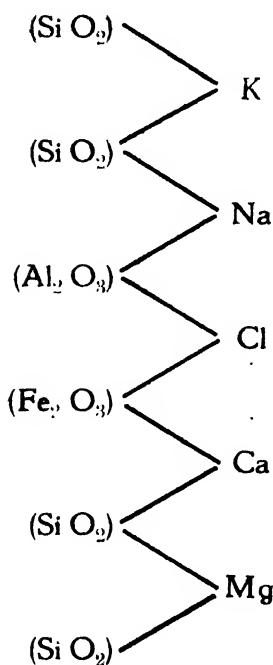
various organic substances notably pectic acids and lignin acids. The bulk of these organic substances, original plant-constituents or transformed ones as "humic" material, always tends to acidify the soil thus decreasing pH. The limit value seems to be found between pH = 4,5 to 4. (Odén 1919 (12)).

Soils with a distinctly lower pH-value than this must have been poisoned with a special acid such as H₂SO₄, formed by the oxidation of pyrites or sulphur.

With regard to the action of water on the minerals various hypotheses have been advanced.

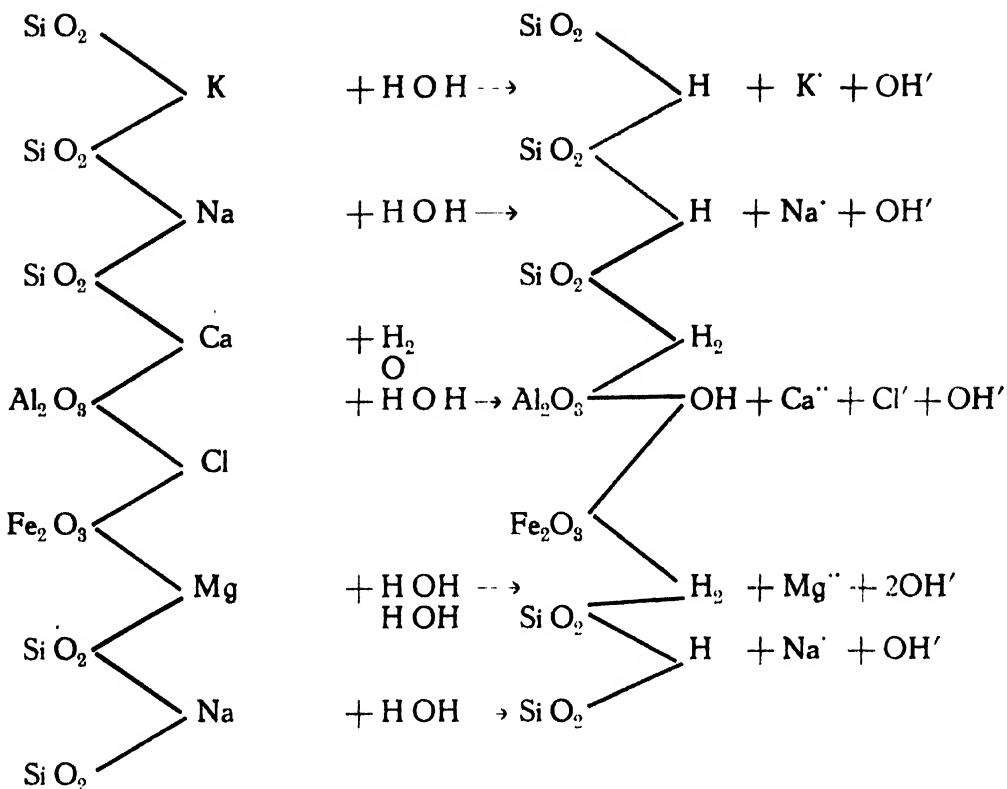
Whatever may be the special mineral in question we know from the X-ray analysis of recent years that its surface is probably composed of some of the following structural elements, Si, Fe, O, Al, K, Na, Mg, Ca and that here in the surface-layer the atomic affinities must be in some or other way unsaturated.

This may be symbolically denoted thus:



Where by dotted lines are denoted unsaturated residual affinities, by fulldrawn lines saturated crystallographical bonds, without any definite numerical signification or relation to chemical affinity indicated here. It should however be borne in mind that each atom develops affinities in six directions in space.

The hydrolysing action of water on such a surface may be symbolised in the following way:



The general result will be that H^+ - as well as OH' -ions from the water may be fixed at the surface of the mineral particles which thus will develop into an "acidoid" or "alkaline" affinity point. For minerals with SiO_2 in excess the fixation of H^+ -ions will be preferred. For minerals with Fe_2O_3 or Al_2O_3 dominant we obtain OH' -ion fixation.

Further it depends on the chemical nature of the atoms and the crystallographical structure of the mineral (manifesting itself in a certain solubility and reacting velocity):

1. How rapid this hydrolysing process will proceed.
2. To what extent H^+ -ions and OH' -ions again dissociate from the surface forming an outer layer of movable ions, round the "acidoid" or "alkaline" centre.
3. How far an increase or decrease in H^+ - and OH' -ions in the surrounding fluid will be able to break up the surface bonds more completely than indicated by the figure, thus forcing also SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 etc. to pass into the fluid, either as ions or as colloid particles surrounded by ions.

4. If the particle obtains sufficient electrical charge to be stable and not unite with other particles to aggregates.

It must be borne in mind that all these phenomena are dynamic in character.

A soluble particle means that in each unit of time more atoms are forced from the structural bonds of the solid state and pass into the free ionic state, than are taken up by the surface.

There will always be a tendency for the surface to increase and take up ions, and on the contrary an action from the bombardment of water molecules to liberate ions or larger fragments of the solid material.

In the same way: an acid particle means that in every unit of time more H⁻ions are dissociated than OH⁻ions, but when equilibrium is reached as many H⁻ions are taken up in unit of time as are thrown out in the solution.

Since, as is shown by the analysis of rocks, the silica is in excess of Fe₂O₃, Al₂O₃ and other elements the *general* result of the weathering would be

1. a soil consisting of particles whose surface constitutes acidoid elements of more or less soluble nature.
2. a solution with an excess of OH⁻ions or an alkaline filtrate from the soil.

Since this solution generally is transported away from the mineral soil by drainage most soils would generally be acid and only where the solution is concentrated we could expect alkaline soils.

This is the same as to say with O. Arrhenius: "Acid soils are typical for humid regions, arid regions are characterized by alkaline soils." (3).

The general conclusions arrived at by the foregoing purely theoretical discussion may be tested with regard to their correctness in two ways:

1. By general analysis of the fluid phase of the weathering processes in the course of the geological history of the earth.
2. By laboratory research of the weathering-processes of minerals and rocks under the influence of pure or of carbon dioxide charged waters.

The first kind of work has been carried out by the oceanographical research. Evidently the accumulation of the fluid phase of weathering is identical with the great basin of the oceans, which according to S. Palitzsch (14) show distinct alkaline reaction varying from pH = 7,35 to pH = 8,35. It is notable that in spite of the considerable content of CO₂ (amounting to about 50 cc. per Litre) the pH is distinctly above 7,14. It has further been proved that the alkalinity decreases with depth showing that it is the flow of waters from the continents that causes the alkalinity. But even at depths of 2000 meters the alkalinity corresponds to pH = about 8 and if we take this as a (certainly too low) mean value and consider that the total volume of the oceans is about $1,33 \times 10^{20}$ litres, this is equivalent to $1,3 \times 10^{14}$ gram equivalents OH⁻ ions or if expressed in terms of e.g. sodium hydroxide $5,3 \times 10^{13}$ kg. = 53 000 000 000 tons.

The acid equivalent to this must at least occur in form of acid soils, but this acidity will moreover be intensified by the eruptive evolutions of HCl (and even CO₂) having partly neutralized the ocean alkalinity whereupon the above calculations are based and by the formation of humic acids from the plants.

The laboratory tests have been done by O. Tamm (15) who found that granite minerals for long time suspended in water tend to increase the alkalinity to about pH = 12,00.

If carbon dioxide is present in the waters as under natural conditions pH will of course not rise to this value, but conclusive experiments under conditions similar to those in nature (i. e. with equilibrium concentration of CO₂ corresponding to 0,04 percent of volume in the air) and with various minerals are still lacking.

In view of the foregoing we may conclude that the reason for a relatively constant pH-value in soils lies in the constant composition of the mineral mixture presoil from which the soil is derived and the relatively constant rainfall.

The variation in pH is due to:

1. included organic matter (humic acids);
2. variation in mineral composition notably Ca-content;
3. hydrographical variations due either to variation in rainfall or topography.

Chapter 3.

Is clay to be regarded as an amphotolyte?

Some years ago *O. Arrhenius* (1) pointed out that clay was to be considered as an amphotolyte in the same sense as gelatine and that this fact might have a revolutionary effect on our conception of the soil conditions.

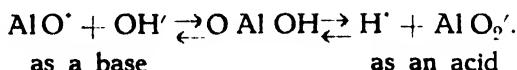
An „amphotolyte” or an amphoteric electrolyte is a *chemical compound* which at the same time splits off H⁺- and OH⁻-ions, such as *glycine*:



If clay was a substance of approximately constant chemical composition and properties as is the case with the proteins this conception of clay as an amphotolyte would be quite correct. But in the writer's opinion clay is only a mixture of various mineralogical substances and their hydrolysing (weathering) products and there is little evidence that *these substances* as such are amphotolytes because each mineral generally tends to form either an acidoid complex reacting with OH⁻-ions or an alkaline complex reacting with H⁺-ions.

If now, as is the case with clays or clay suspensions, such substances are inseparably mixed with another the resulting action will be that on addition of acids H⁺-ions are taken up, on addition of bases OH⁻-ions, and thus an amphoteric action is simulated.

Nevertheless it must be admitted that true amphoteric substances *may* occur among the clay particles such as O Al OH which reacts:



Definite proofs of this are however lacking since *R. Bradfield* (4) who mixed the hydrosols of Al₂O₃, Fe₂O₃ and SiO₂ in the same proportions as occurred in clay, obtained with this synthetic mixture in no way the same reactions as with the clay.

Apart from these more theoretical considerations which are perhaps mainly a quarrel about words, it is evidently of great

importance to know exactly the *amount* of easily reacting H' and OH' groups in the mixture of mineral substances known as clay. The first neutralisation of an acid Putnam clay is carried out by Bradfield who found that 1 gram clay was neutralized by 4×10^{-4} gramequivalents of OH'.

I have determined this *easily* reactive basic or acid equivalent or rather the amount of H' and OH' ions which easily and rapidly are removed from acid or alkaline solutions. It was found that these quantities were fairly constant within the concentrations of the remaining acid or base respectively, 0,001n to 0,100n

Table 1.

Clay.	1 gram of clay will neutralize the following equivalents of OH' ions from NaOH.	1 gram of clay will neutralize the following equivalents of H' ions from HCl.
Ancylus clay, particles < 1 μ	15.10 $^{-5}$	28.10 $^{-5}$
Yoldia clay.	20.10 $^{-5}$	26.10 $^{-5}$
Terra rossa.	16.10 $^{-5}$	25.10 $^{-5}$
Skromberga clay	8.10 $^{-5}$	8.10 $^{-5}$
Kåkind clay 118	14.10 $^{-5}$	5.10 $^{-5}$
Blue clay, particles < 1 μ . . .	12.10 $^{-5}$	4.10 $^{-5}$
Kaolin	2.10 $^{-5}$	2.10 $^{-5}$
Hyllinge riverclay	9.10 $^{-5}$	400.10 $^{-5}$
Mud 112	16.10 $^{-5}$	9.10 $^{-5}$
Silt subsoil/presoil/114 . . .	2.8.10 $^{-5}$	9.10 $^{-5}$
Same silt as soil 115 . . .	3.8.10 $^{-5}$	6.10 $^{-5}$

From the data in this table we may calculate the acid and alkaline equivalents of the clay. The acid equivalent is defined as the amount of clay in gram which will neutralize one gramequivalent of a strong base and consequently the alkaline equivalent is the weight of clay in grams which will neutralize one gramequivalent of a strong acid e.g. HCl.

Evidently some clays, such as blue clay and Putnam clay, are distinctly acid while others have a greater fixation of H' ions than OH' ions. Low figures for the acid equivalents indicate acid soils if the alkaline equivalent is high (e. g. blue

clay) and low figures for the alkaline equivalent indicate neutral or alkaline soils according to low or high acid equivalent figures.

It should be noted that in the action with H⁺-ions also are included the dissolution of carbonates such as CaCO₃.

Table 2.

Clay.	Acid equivalents.	Alkaline equivalents.	Δ
Putnam clay (Bradfield).	2 500	—	—
Ancylus clay	6 700	3 600	3100
Yoldia clay	5 000	3 800	1200
Terra rossa	6 200	4 000	2200
Skromberga clay	12 500	12 500	0
Kåkind clay 118	7 100	20 000	— 12900
Blue clay	8 300	25 000	— 16700
Kaolin	50 000	50 000	0
Hyllinge river clay	11 000	250	10750
Mud 112	6 200	11 000	— 4800
Silt subsoil	35 700	11 000	24700
Silt soil	26 300	16 600	9700

Chapter 4.

How do acids and bases act on the soil?

In this chapter the action of acids and alkalies on soils or presoils, not utilized by agricultural cultivation, will be discussed. Evidently this is the problem of buffer action. I have purposely excluded the phenomena of "base exchange" or the action of *neutral* salt solutions on soils since these have been clearly disentangled by Mr. Page in his paper.

The buffer action may be illustrated by the following figure, in which as ordinates the H⁺-ions and OH⁻-ions obtained in the suspension are represented as functions of added quantities of acid or of base respectively, whereby the acid and base is considered sufficiently strong and sufficiently diluted that the dissociation may be considered as complete. (Fig. 1).

If the volume of the system is constant the H⁺ respectively

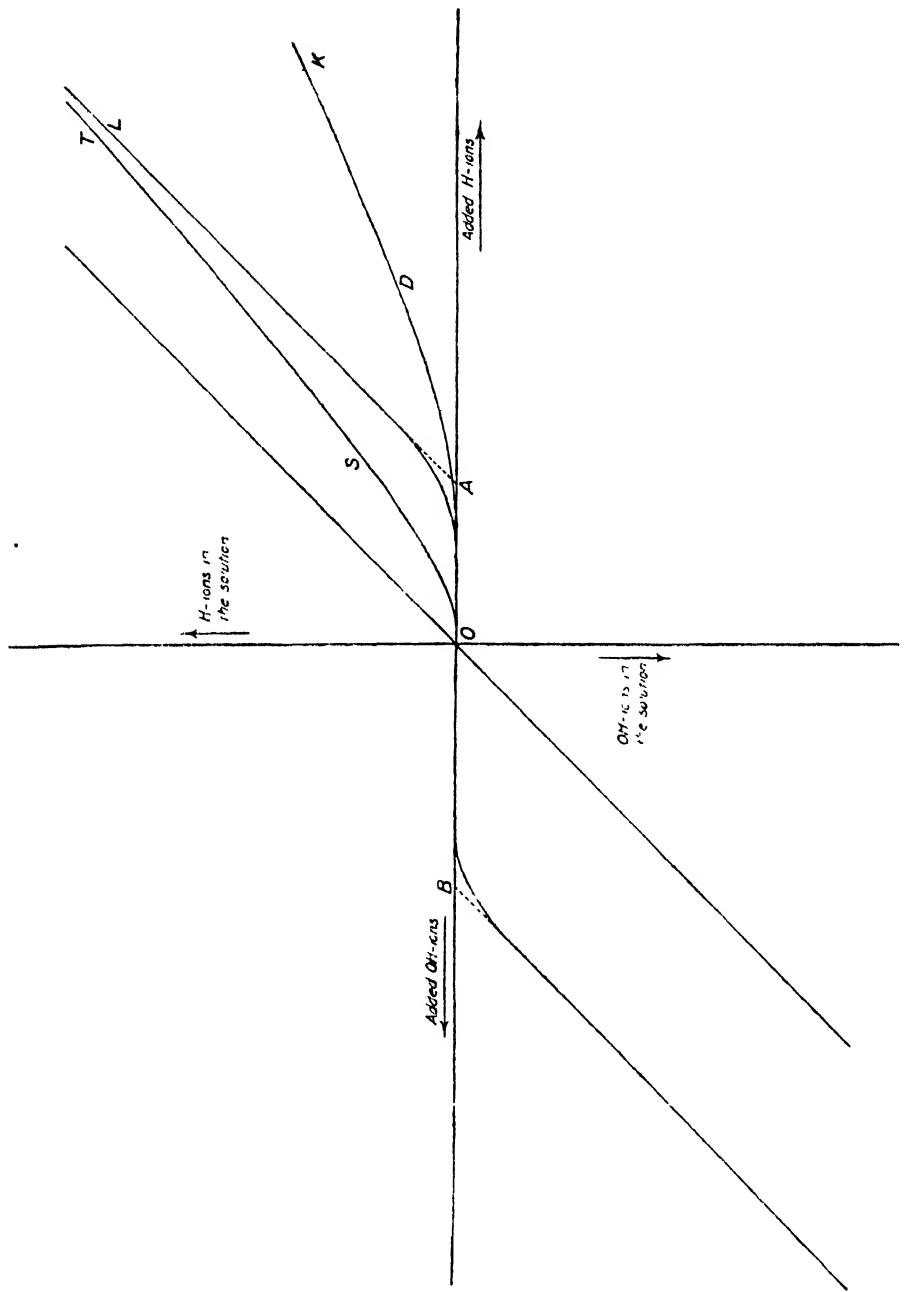


Fig. 1.

50 gr. *Ancylus* clay in 1 liter

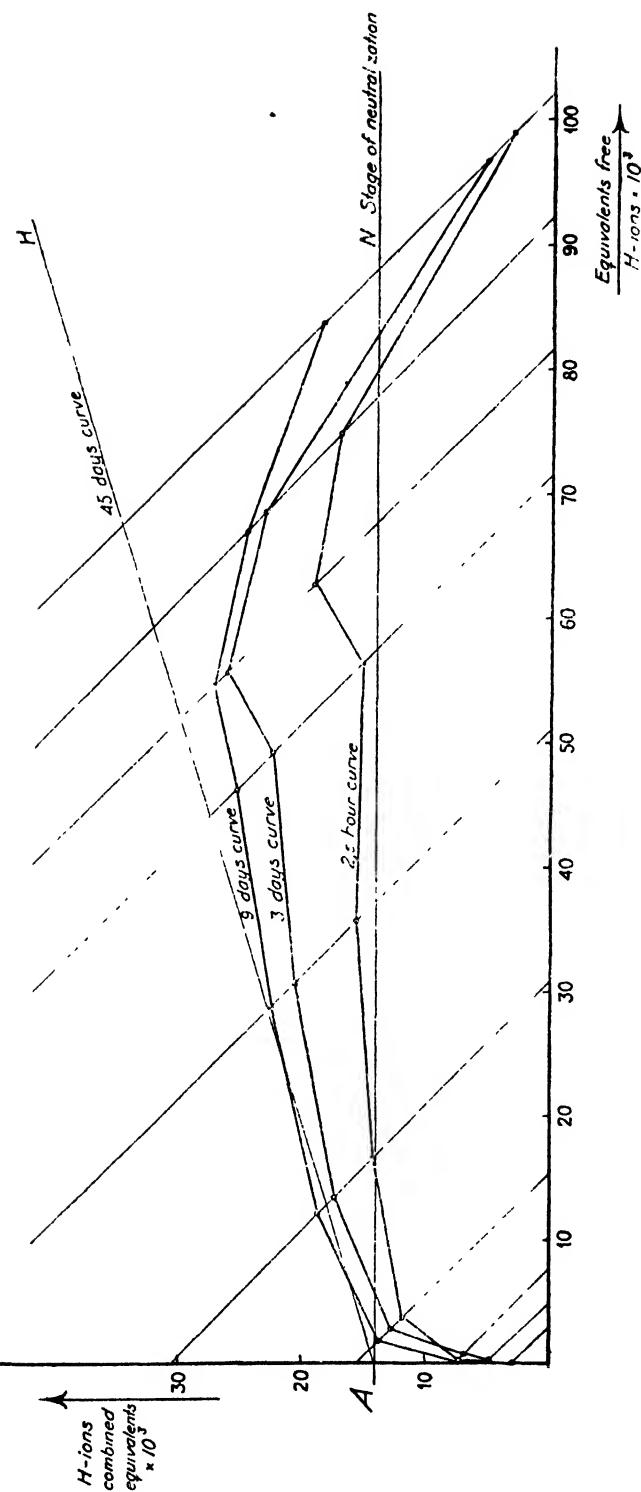


Fig. 2.

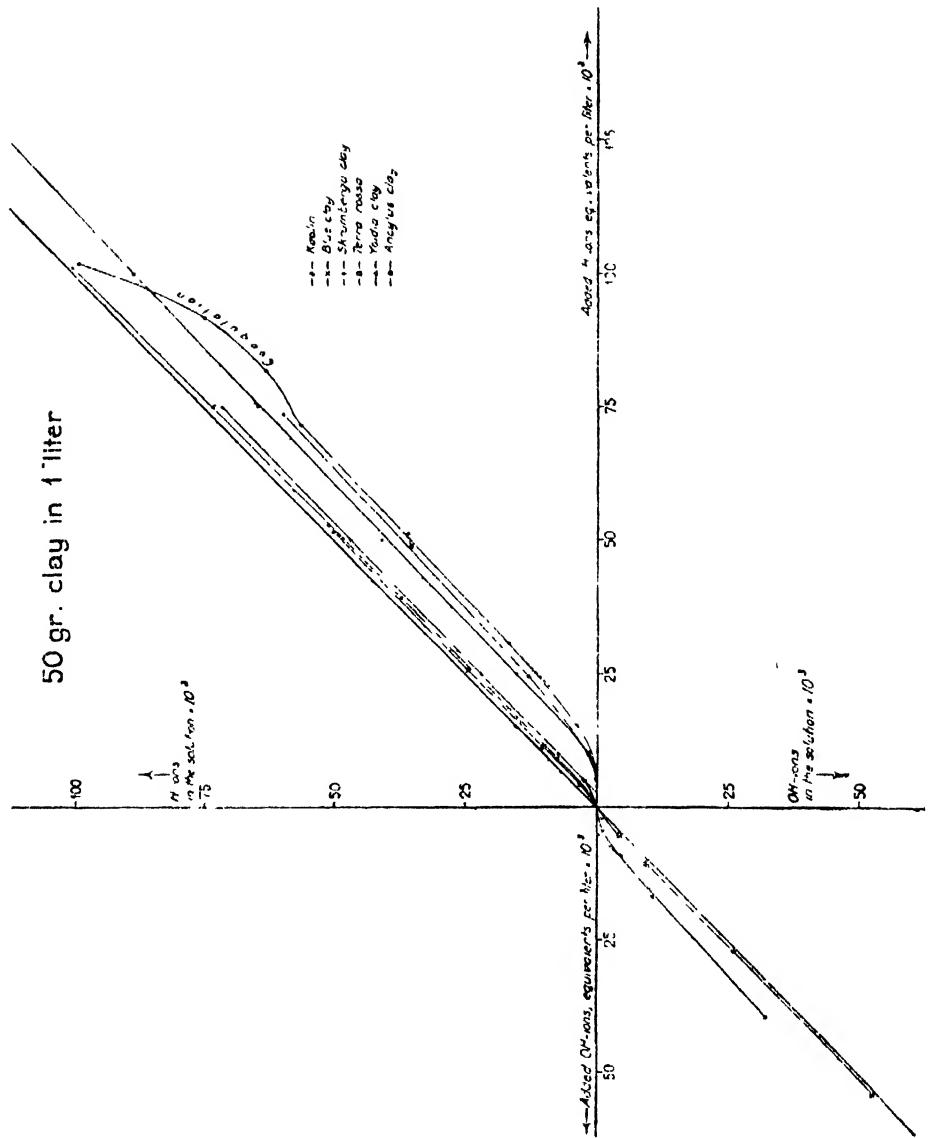


Fig. 3.

OH' -ion concentration would then increase as a linear function of the addition, whereas, if an acid body is suspended which is definitely neutralized, a curve of the type O A L would result because a certain quantity O A of the added ions must be neutralized before the acidity increases.

Since a certain degree of hydrolyses generally would occur the curves will not bend sharply but follow along the full drawn line.

The line O A would be equivalent to the acid equivalent exemplified in the foregoing chapter, O B is evidently the base equivalent.

Now there will sometimes occur a certain adsorption superimposed over the phenomena already discussed.

An adsorption following *Freundlich's* equation would result in a curve of the type O S T, and if we assume both chemical combination and adsorption of ions, a curve of the type D K would result.

Soil scientists generally express the buffer action in another way namely by putting the resulting pH-value of the system as function of added acid or base, whereby the S-shaped curves familiar from *Arrhenius'* (2) and *Hesselman's* (5) work¹⁾ result. I cannot see any advantage with this graphical expression since S-shaped curves have proved to show a tendency to confuse the interpretation of singularly clear chemical facts. As a complement to the purely schematic Fig. 1 some actual determinations are reproduced in Fig. 3.

With regard to the difference between chemically combined and adsorbed ions we have the simple experimental test that the adsorbed ions may be easily washed away from the adsorbent while the combined H' - or OH' -ions have disappeared with the formation of water.



A certain hydrolysis may be taken into consideration, but generally the magnitude of the combined ions is very great compared with the hydrolyzed quantities. The following example will illustrate this.

Experiment No. 1.

¹⁾ Compare also *von Sigmond's* curves on p. 67 in vol. A of these Transactions.

100 gram Ancylus clay (calculated on the dry basis) was made up to a suspension and to this suspension was added 244,25 cc. HCl of acidity 0,4455 n. and filled up with water to volume 2000 cc. There was thus added to the system 108,81 milliequivalents H⁻-ions and the same amount of Cl⁻-ions.

After 1 day the supernatant clear liquid was titrated on H⁻-ions and Cl⁻-ions whereby it was found that 64,19 milliequivalents H⁻-ions remained free in the liquid while all Cl⁻-ions remained in the liquid.

Thus: fixed H⁻-ions 108,81—64,19 = 44,62 milliequivalents (Balance 1).

Repeated additions of pure water followed by decantations were now made in the course of three months whereby: 67,36 milliequivalents H⁻-ions were drawn off.

Thus after the washing-out process: fixed H⁻-ions 108,81—67,36 = 41,45 milliequivalents (Balance 2).

Compared with Balance 1 we find: that of 44,62 millieqv. H⁻-ions 3,24 millieqv. were held reversibly adsorbed and 41,45 had combined chemically.

The necessity to take both classical chemical reaction and adsorption phenomena into account which take place with various reaction velocity and which may be accompanied by aggregation of particles or peptization of compound particles whereby the surface coming into action with the liquid phase changes in uncontrollable way makes exact determinations of adsorbed and chemically combined ions very difficult. By choosing a clay of high dispersity but with relatively small amount of "gel-material" namely the Swedish Ancylus clay the writer has been able in this special case to disentangle the following phenomena occurring when an acid is added to the clay suspension.

1. Neutralisation of OH' groups at the particle surface.
2. Aggregation of particles whereby part of the surface becomes relatively protected from the action of the liquid.
3. Chemical dissolution of certain minerals or mineral weathering products.

These processes occur with varying velocity depending mainly on three factors.

1. concentration of particles i. e. number of particles per unit of volume.

2. hydrogen ion concentration i. e. pH.
3. the way of mixing of acid and suspension and if after mixing the system is left undisturbed or agitated.

If after these general remarks we go to the special case of the *Ancylus* clay it was found:

A certain neutralization up to about 35 percent of the saturation value will always occur, but if the particles aggregate very rapidly the complete neutralization will proceed rather slowly.

The aggregation velocity increases almost proportional to particle number in cc. and with regard to its relation to acidity it was found that below H⁺-ion concentration of 1×10^{-4} the aggregation is almost imperceptible while at 2×10^{-3} it is almost instantaneous.

If the particle number does not exceed 2×10^{-10} and acidity is below $1,5 \times 10^{-3}$ it was found that neutralisation is practically complete within one hour in spite of aggregation tendency if the system is agitated but the chemical dissolution proceeds rather slowly.

At an acidity of 2×10^{-3} the aggregation dominates and neutralisation of OH⁻ groups and the chemical dissolution takes place only when the system is vigourously shaken so that the aggregates are broken up by hydrodynamic forces.

This is illustrated by the systems of curves reproduced in Fig. 2. Here the ordinates of the curve represent the quantities of H⁺-ions disappeared from the solution (bound by the soil) and the corresponding abscissae represent the H⁺-ions remaining in the solution or since the volume was constant the concentration. The intersection of the axis of abscissae with the 45°-line from the points represent the *added* amounts of H⁺-ions.

From this point, e.g. 31, when at first no reaction has taken place, the quantity of disappearing H⁺-ions rapidly increases to the + points on the curve representing the first measurements, but they remain not constant before the line A H is attained.

The stage of neutralisation of the particles is represented by the line A N and the fact that with increasing time H⁺-ions still disappear is due to chemical dissolving action.

Before neutralization is attained generally the particles begin to aggregate but the chemical dissolution is very slow.

This was proved by chemical analysis of the filtrate. If the

H^+ -ion concentration is below 4×10^{-5} which seems to be the equilibrium concentration of saturation only traces of substances pass into solution.

Above this concentration, i. e. after neutralization, H^+ -ions still disappear slowly from the liquid phase but at the same time a proportional quantity of bases and silica is dissolved. The composition of this solution is illustrated by table 3.

TABLE 3.
100 gr. Ancylus-clay in 1 liter.

Added H^+ ions (as HCl) equivalents per liter.	After 44 days the liquid phase contained per liter the following quantities:								
	Free acid H^+ ions equivalents	Cl' ions equiva- lents	Total solids gr.	SiO_2 gr.	CaO gr.	Al_2O_3 gr.	Fe_2O_3 gr.	MgO gr.	KCl + + NaCl gr.
0.024	0.00158	0.0249	2.04	0.185	0.454	0.035	0.00	0.101	0.078
0.048	0.0164	0.0499	3.53	0.270	0.606	0.248	0.044	0.118	0.098
0.080	0.0422	0.0826	6.235	0.320	0.637	0.615	0.145	0.312	0.173
0.120	0.0719	0.1233	8.508	0.365	0.654	1.035	0.305	0.312	0.213
0.160	0.1115	0.1660	11.190	0.380	0.665	1.362	0.618	0.547	0.280

After unlimited time an equilibrium between H^+ -ion concentration of the solution and chemically combined H^+ -ions or dissolved substances seems to be attained. This is marked by the line A H, which follows the equation:

$$H^{\prime\prime}\text{-ions in solution} = \text{Const.} [H^{\prime\prime}\text{-ions combined} - A]$$

where A is the immediately neutralized H^+ -ions and the Constant had the value 3.20.

The consumption of H^+ -ions seems essentially be due to transformation of aluminates into Al^{III} -ions, thus



But to some extent they are used up in decomposition of calcium silicates of constitution 2 CaO, SiO_2 .

Details of this research which is a continuation of my earlier paper on the action of HCl on Ancylus clay will be published elsewhere.

The effect of coagulation is clearly demonstrated by the points resulting from additions of acid up to a concentration

of 2×10^{-3} or greater value. It was found that the disappeared quantities of H⁺-ions after 2½ hours were distinctly lower than at lower H⁺-ions concentration and even lower than at saturation.

But on prolonged agitation the aggregates are broken up and more H⁺-ions disappear, but in this case the equilibrium condition was not reached even after 45 days.

The addition of alkali, is to a certain extent similar and to a certain extent different from the phenomena occurring on addition on acids. If we assume the same three stages as above and begin with the second stage or the colloid action we have to take the action of both cation and anion into account. Only the first is of aggregating tendency while on the contrary the OH⁻-ions stabilize the single particles and tend to break up aggregates if those already are formed. A consequence of this is that the "threshold-concentration" required for coagulation is decidedly higher for alkalies than for acids.

A further consequence of a possible desaggregation is an increase in surface. This may lead to that some minerals with fresh surfaces react with water in the manner described in Chapter 2, thus producing OH⁻-ions in the liquid to perhaps a greater extent than are adsorbed or neutralized by acid particles.

This may lead to the somewhat paradoxical effect that a clay, giving with water a slightly acid suspension may on addition of small quantities of alkali yield more OH⁻-ions in the liquid phase than is added.

The quantity of alkali generated in this way is nevertheless very small and on addition of a greater amount of alkali we generally find that some OH⁻-ions have disappeared.

The solvent action of alkali on soil minerals has not yet been studied.

* * *

When a soil or soil suspension is treated with acids or alkalies generally one of the three processes I have tried to disentangle will dominate.

At higher concentrations the coagulation effect will dominate and it will depend on the degree of agitation how far we proceed towards the chemical equilibrium. At very low concentration all added H⁺-ions will be taken up and the neutralisation of some of the ("alkaline-oid") particles will be the chief moment. At

intermediate concentrations all the processes may be interfering with another.

It remains to try to give an explanation to the striking fact that the particle hydroxyles, —OH, are not neutralized instantaneously as happens between acids and bases in the dissolved and dissociated condition.

This is probably due to the fact that the surface of the clay particles is not smooth but of plaited or spongey appearance. At the surface the neutralization is immediate but the diffusion of ions towards the interior will require some time and meanwhile aggregation takes place and parts of the surface are protected from the action.

That in heterogenous systems of colloidal dimensions aggregation takes place before chemical action is illustrated by the wellknown fact that colloidal gold on addition of KCN coagulates before dissolution of particles into complex cyanide.

Further I have found that suspensions of CaCO_3 in fine division on addition of a quantity of HCl sufficient to dissolve the particles first coagulate and that the complete dissolution takes rather a long time.

To summarize the results obtained we may say that the action of acids and alkalies on soils is essentially a chemical action in heterogenous system but modified by colloidal phenomena notably aggregation of particles or desaggregation of compound aggregates.

REFERENCES.

1. Arrhenius, O., Clay as an ampholyte. J. Amer. Chem. Soc. 44, 521—524 (1922).
2. Arrhenius, O., Kalkfrage, Bodenreaktion und Pflanzenwachstum. Leipzig, 1926.
3. Arrhenius, O., Soil Acidity, Trans. of the 2nd Commission of the Intern. Soc. of Soil Science, Groningen 1926, Vol. A, 41—42.
4. Bradfield, R., The nature of the chemical reactions of colloidal clay. Colloid Symposium Monograph, Univ. Wisconsin 1923, 369—391.
5. Hesselman, H., Med. Stat. Skogsforsöksanstalt 22, no. 5, Stockholm 1926.
6. Kappen, H., Zu den Ursachen der Azidität der durch Ionenaustausch sauren Böden. Landw. Vers.-Stat. 89, 39 (1917).
7. Kappen, H., Ueber die Aziditätsformen des Bodens und ihre pflanzenphysiologische Bedeutung. Landw. Vers.-Stat. 96, 277—307. (1920).
8. Mattson, S. E., Die Beziehungen zwischen Ausflockung, Adsorption und Teilchenladung mit besonderer Berücksichtigung der Hydroxylionen. Kolloidchem. Beihefte 14, 227—313, (1922).
9. Odén, S., Ueber die Natur der Humussäure. K. Vetensk. Akad. Stockholm Ark. Kemi. Min. Geol. 4, no. 26 (1912).
Zur Kolloidchemie der Humusstoffe. Koll.-Zeitschr. 14, 123—130 (1914).

10. Odén, S., Om kalkningens inverkan på sur humusjord. Med. Stat. Skogs-försöksanstalt, Stockholm, 13—14, 1287—1301 (1917).
11. Odén, S., Die Koagulation der Tone und die Schutzwirkung der Humussäure. J. f. Landwirtsch. 67, 177—208 (1919).
12. Odén, S., Die Huminsäuren. Kolloidchem. Beihefte 11, 75—260 (1919).
13. Page, H. J., The nature of soil acidity. Trans. of the 2nd Commission of the Intern. Soc. of Soil Science, Groningen 1926, Vol. A, 232—244.
14. Palitzsch, S., Sur le mesurage et la grandeur de la concentration en ions hydrogène de l'eau salée. C. R. Lab. Carlsberg 10, 85 (1911). Measurement of the Hydrogen Ion Concentration in Sea-Water. Rep. on the Danish Oceanogr. Exped. 1, 237 (1912).
15. Tamm, O., Experimental studies on chemical processes in the formation of glacial clay. Sveriges Geol. Unders. 18, no. 5 (1924).

ADDITIONAL NOTE.

Since the foregoing was written, the first part of these Transactions (Vol. A) has appeared in print and been more thoroughly studied, and I find that several points raised by the author have been investigated by others.

Thus prof. v. 'Sigmond's curves of neutralisation (Tafel III) would if carried on towards higher concentrations of added acid probably have resulted in straight lines (as indeed soil 3 does) and become identical with the authors curves of p. 22.

Furthermore the investigations of S. J. Saint on prolonged action of alkaline solutions on soils indicate the same phenomena (neutralisation + chemical action) as observed by the author.

Finally the main difference between the authors opinion that when an acid acts on a soil the H'-ions are chiefly neutralized through reactions with surface OH'-ions and K. K. Gedroiz's view that they are "physico-chemically absorbed" owing to the great energy of absorption of the hydrogen ions, has been investigated experimentally with the result that both views are correct. In the investigated cases the first mentioned mode of reaction dominates. Thus by way of example for the Aencylus clay: of 41,45 milliequivalents H'-ions totally fixed by the clay 4,98 are "physico-chemically absorbed" in the sense of Gedroiz; 2,27 have disappeared through disintegration of carbonates and 27,60 have been neutralized by OH'-ions (or conversion of aluminates and silicates according to the views developed on page 26).

DIE ÄNDERUNG DER REAKTION DURCH ALTERN DER BODENPROBEN

von

Dr. B. Aarnio und mag. phil. Antti Salminen,
Helsinki, Finnland.

Seit die Methoden von Sörensen mit Indikatoren und die elektrometrische Methode in allgemeinen Gebrauch gekommen sind, sind die Voraussetzungen für Messung der Bodenreaktion gesichert. Man hat auch in die letzten Zeiten viel gearbeitet um die Bodenreaktion der verschiedenen Ländern klarzumachen und besonders haben die Ackerböden die Aufmerksamkeit an sich gelengt. So hat z. B. W. Brenner für die finnische Ackerböden (Kulturschichten) folgende prozentische Verteilung erhalten (815 Ackerbodenproben in 5—10 cm Tiefe entnommen)¹⁾:

pH 4,0—4,4;	4,5—4,9;	5,0—5,4;	5,5—5,9;	6,0—6,4;	6,5—6,9;	7,0—7,4;
%	1,4	7,5	17,8	42,0	21,6	8,0
pH 7,5—7,9;	8,0—8,4.					1,5
%	0,1				0,1	

Es wäre also in Finnland von Ackerböden 68,7 % welche eine grössere Azidität als pH 6 hätten. Dagegen hat O. Arrhenius²⁾ für Schweden die Verteilung der Ackerböden so geschätzt, dass nur 15 % eine grössere Azidität als pH 6 hat. Wie ist diese Unterschied zu erklären? Die Böden in Schweden und Finnland sind doch geologisch ung. gleich und wenn auch die Kultur in Schweden etwas älter ist, so kann man nicht so grosse Verschiedenheiten warten.

In Zusammenhang mit den agrogeologischen Kartierungen in Finnland, sind auch Aziditätsbestimmungen auf dem Felde gemacht und diese Bestimmungen, welche mit frischen Boden-

¹⁾ W. Brenner, Untersuchungen über die Bodenreaktion in Finnland, Verhandlungen der zweiten Kommission der internationalen bodenkundlichen Gesellschaft, Groningen 1926, Teil A, S. 50. . .

²⁾ O. Arrhenius, Några bitrag till kännedom om sambandet mellan markreaktionen och vissa kulturväxters utvecklin, Stockholm 1923.

proben mit Indikatormethode nach Wherry gemacht sind, geben ein ganz anderes Bild. (Tab. I).

TABEL I.
Verteilung der Ackerböden nach Aziditätsgrades.

pH	Loimaa	Ypäjä	Vehmaa	Askainen-Lemu	Mynämäki-Mietoinen	Nousiainen	Nakkila	Iisalmi	Ostbottnien
									9
		%	%	%	%	%	%	%	%
4,5—	—	—	1,2	—	—	4,9	—	—	—
5,0—	—	—	1,2	3,3	1,6	8,2	—	—	5,6
5,5—	6,2	—	3,5	13,8	9,0	9,8	18,8	6,6	22,2
6,0—	40,6	44,4	31,4	43,1	19,7	9,8	62,6	39,1	27,8
6,5—	53,1	55,6	53,4	30,9	39,5	39,3	12,3	54,3	44,4
7,0—	—	—	9,3	8,9	29,4	24,6	6,2	—	—
7,5—	—	—	—	—	0,8	3,3	—	—	—
Zahl der Best.	32	9	86	123	122	61	16	46	18

Das Kartenblatt 1, Loimaa, umfasst ung. 150 km², und Acker c. 10 km². Der Untergrund ist Glazialton mit pH ung. 7,3, wie auch Kbl. 2, Ypäjä, das umfasst 30 km² mit 15 km² Acker. Die Kartenblätter 3—6 umfassen jedes 150 km² und Acker: Vehmaa 50, Askainen-Lemu 40, Mynämäki-Mietoinen 65 und Nousiainen 45 km². Der Untergrund ist postglazialer Ton, *Ancylus* und *Litorina*, der *Ancyluston* mit pH 7,3 (7—7,5), der *Litorinaton* sauer variierend zwischen pH 4,5 und 6,0. Die Kartenbl. 1—6 sind gelegen in S.W. Finnland. Kbl. 7 ist gelegen in W. Finnland. Der Untergrund ist hauptsächlich postglaziale Sand- und Tonböden. Kbl. 8, Iisalmi, ist gelegen in nördlichen Mittel-Finnland und umfasst ung. 250 km², davon Acker c. 10 km². Der Untergrund der Ackerböden ist Moränensand, dessen Reaktion ist neutral. Ein kleines Teil des Kbl. Ostbottnien ist untersucht im bez. der Bodenreaktion. Der Untergrund ist Torf- und Sandboden und zum grossen Teil stark sauer. Unge-

achtet von diesen verschiedenen Verhältnisse ist die Reaktion der Kulturschicht am meisten nur schwach sauer oder neutral.

Wenn man die Ackerböden in Ganzen Finnland nach Aziditätsgrad verteilen will, so sind nach den natürlichen Verhältnisse ung. 70 % schwach sauer, also solche welche ein Aziditätsgrad pH 6—7,5 haben. Die saure (pH unter 6) Ackerböden liegen hauptsächlich in Ostbottnien, längs bottnischen Busen (Litorinaablagerung), wo auch die meisten Äckern auf Moorboden sind, dazu kommt etwas saure Ackerböden stellenweise längs finnischen Meerbusens, in welchen Gegenden die saure Litorinaablagerungen vorkommen. Hierin ist doch zu merken, dass die Ackerkrume gewöhnlich in diesen Fällen weniger sauer ist, als der Untergrund. Stärker alkalische Böden kommen nicht in Finnland vor.

Die Bodenreaktionsbestimmungen muss man sehr sorgfältig machen, wenn man weittragende Schlussfolge davon machen will. So sind z. B. die Faktoren, welche zur Änderung des Aziditätsgrades einwirken, sehr wenig studiert. Wohl hat *Erich Knickmann* darüber Versuche gemacht, welche resultieren, dass die natürfeuchte Böden andere Aziditätserscheinungen zeigen als lufttrockene. Die aktive Azidität erhöht sich schon nach einer Woche bis zum doppelten und nach sechsmonatlichen Lagerzeit ist eine Vermehrung bis zum Vierfachen und mehr festzustellen.

Bei künstlicher Trocknung wiederholt sich dieselbe Erscheinung und setzt sich weiter fort und erreicht oberhalb 100° das Vierzigfache. Die humusreiche Böden verändern sich am meisten¹⁾.

Velleicht haben wir in dieser Erscheinung eine Ursache, deshalb die finnischen Ackerböden nach Bestimmungen so sauere sind. Um diese Sache klarzumachen, wurde ein Teil von den Bodenproben, deren Reaktion im Sommer kolorimetrisch auf dem Felde bestimmt war, von neuem im Winter nach 6 bis 8 monatlichem Stehen in Zimmertemperatur elektrometrisch in Bezug auf ihren pH-Wert gemessen. Das Resultat war, dass die Veränderung des Aziditätsgrades war beträchtlich. Im Mittel waren die Bodenproben 1,2 pH saurer geworden. Die verschiedenen Bodenarten verhalten sich ungleich. Am wenigsten

¹⁾ *Erich Knickmann*, Untersuchungen zur Frage der Bodenazidität. Zeitschr. für Pflanzenernährung und Düngung, A, Bd. V, 1925, S. 40—55.

verändern sich, wie es scheint, die nicht humifizierte Sphagnumtorfarten, welche nur 0,36 pH saurer geworden waren. Die humifizierte Torfe und die humushaltige Ackerkrume verändern sich viel mehr, im Mittel über 1 pH. Am meisten verändern sich die sulfidhaltige Gyttjebodenarten hauptsächlich durch Oxydation der Sulfide. Die Veränderung des pH-Wertes für diese war über 2 pH.

Um zu kontrollieren, dass die kolorimetrische und elektrometrische Methoden gleiche Mittelwerte geben, wurde mit Indikatoren und elektrometrischen Verfahren Parallelversuche gemacht. Die Indikatoren waren dieselbe, mit welchen im Sommer die Bestimmungen gemacht waren. Der Mittelwert von 33 Bestimmungen war für das kolorimetrische Verfahren pH 5,26 und für das elektrometrische pH 5,27. Die Uebereinstimmung war also vollständig.

Das Resultat von diese Versuche, welche nächsten Sommer elektrometrisch kontrolliert werden, ist, dass nur die Reaktionsbestimmungen auf dem Felde zuverlässig sind, eine Tatsache, welche in Uebereinstimmung mit modernen Bodenuntersuchungen steht, nach welchen die Felduntersuchungen den Bestimmungen im Laboratorium hervorzutragen sind.

VERHANDLUNGEN

*der II. Kommission (für die chemische Bodenanalyse)
der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft zu
Groningen (Holland) am 2.—6. April 1926.*

A n w e s e n d e M i t g l i e d e r.

(In alphabetischer Reihenfolge).

1. <i>Regierungsrat Behn,</i>	Berlin-Dahlem (Deutschland).
2. <i>E. Biilmann,</i>	København (Dänemark).
3. <i>C. H. Bornebusch,</i>	Springforbi (Dänemark).
4. <i>N. M. Comber,</i>	Leeds (England).
5. <i>H. T. Cranfield,</i>	Sutton-Bonington (Loughborough, England).
6. <i>H. R. Christensen,</i>	Lyngby (Dänemark).
7. <i>W. Morley Davies,</i>	Newport (Salop, England).
8. <i>J. H. Engelhardt,</i>	Groningen (Holland).
9. <i>A. Gehring,</i>	Braunschweig (Deutschland).
10. <i>F. C. Gerretsen,</i>	Groningen (Holland).
11. <i>H. Gessner,</i>	Buchs b. Aarau (Schweiz).
12. <i>K. D. Glinka,</i>	Leningrad (Russland).
13. <i>I. Hendrick,</i>	Aberdeen (England).
14. <i>C. W. G. Hetterschij,</i>	Groningen (Holland).
15. <i>D. J. Hissink,</i>	Groningen (Holland).
16. <i>J. Hudig,</i>	Groningen (Holland).
17. <i>H. Kappen,</i>	Bonn-Poppelsdorf (Deutschland).
18. <i>B. A. Keen,</i>	Harpenden (England).
19. <i>A. Kirssanoff,</i>	Minsk (Russland).
20. <i>L. v. Kreybig,</i>	Cserhátsurány (Ungarn).
21. <i>O. Lemmermann,</i>	Berlin-Dahlem (Deutschland).
22. <i>H. Lindeman,</i>	Utrecht (Holland).
23. <i>Johs. Lindeman,</i>	Ås (Norwegen).

24.	<i>J. G. Lipman,</i>	New-Brunswick (Ver. St. v. Nordamerika).
25.	<i>Augusta Lund,</i>	København (Dänemark).
26.	<i>Slaw. Miklaszewski,</i>	Varsovie (Polen).
27.	<i>G. Milne,</i>	Leeds (England).
28.	<i>E. A. Mitscherlich,</i>	Königsberg i. Pr. (Deutschland).
29.	<i>V. Novák,</i>	Brno (Tschechoslowakei).
30.	<i>Ichiro Ohga,</i>	Dairen (Manchuria, Japan).
31.	<i>H. J. Page,</i>	Harpenden (England).
32.	<i>L. Peters,</i>	Berlin (Deutschland).
33.	<i>G. W. Robinson,</i>	Bangor (England).
34.	<i>E. Scherf,</i>	Budapest (Ungarn).
35.	<i>F. Schucht,</i>	Berlin-Wilmersdorf (Deutschland).
36.	<i>A. v. 'Sigmund,</i>	Budapest (Ungarn).
37.	<i>L. Smolik,</i>	Brno (Tschechoslowakei).
38.	<i>Jac. van der Spek,</i>	Groningen (Holland).
39.	<i>Jar. Spirhanzl,</i>	Praha (Tschechoslowakei).
40.	<i>F. Terlikowski,</i>	Poznan (Polen).
41.	<i>P. Treitz,</i>	Budapest (Ungarn).
42.	<i>M. Trénel,</i>	Berlin (Deutschland).
43.	<i>K. Alb. Vesterberg,</i>	Stockholm (Schweden).
44.	<i>J. de Wlodek,</i>	Kraków (Polen).
45.	<i>K. Zijlstra,</i>	Groningen (Holland).

PRAESIDENT:*Prof. Dr. Alexius A. J. von 'Sigmund* (Budapest).**VICEPRAESIDENT:***Prof. Dr. K. Alb. Vesterberg* (Stockholm).**BERICHTERSTATTER:***Dr. H. R. Christensen* (Lyngby).*Dr. D. J. Hissink* (Groningen).**SEKRETAERE:***Prof. Dr. N. M. Comber* (Leeds).*Dr. M. Trénel* (Berlin).*Dr. E. Scherf* (Budapest).

ERSTE SITZUNG:

am 2. April 1926, 10 bis 12 Uhr 30 vormittags.

Die Mitglieder der 2. Kommission der Intern. Bodenkundl. Gesellschaft werden durch Herrn Dr. K. Zijlstra, Direktor von der Rijkslandbouwproefstation Groningen begrüßt.

Hierauf hält Prof. Dr. v. 'Sigmund (Budapest) eine Begrüßungsansprache, in der er zugleich dem verstorbenen Prof. Ramann (München) einen warmen Nachruf widmet (Anlage I).

Prof. Lemmermann (Berlin-Dahlem) dankt für die freundliche Aufnahme durch das holländische Komité, sowie insbesondere Herrn Direktor Hissink (Groningen) für die glänzende Organisation der Sitzung.

Prof. Comber (Leeds) hält gleichfalls eine kurze Begrüßungsansprache.

Dir. Hissink (Groningen) dankt für die Begrüßungen; er, sowie Prof. v. 'Sigmund (Budapest) und Lemmermann (Berlin) machen kurze Vorschläge bezgl. der technischen Durchführung der Sitzung. Weiter teilt Dir. Hissink folgendes mit. Die Tagesordnung erwähnt, dass die Besichtigung der Laboratoria von den Herren Professoren und Direktoren gütigst gestattet worden ist. Es ist nun aber die Frage, wann diese Besichtigung stattfinden muss. Während der Sitzungen wird dafür kaum die Zeit gefunden werden können. Deshalb meint der Vorstand, es wäre am besten, diese Besichtigung, den Kollegen persönlich zu überlassen. Die Aufmerksamkeit wird auf die Laboratoria der Versuchsstation und auf die chemische und geologische Laboratoria der Universität gelenkt. Man muss aber bei den Direktoren vorher anfragen.

Hierauf tritt die Versammlung in die Tagesordnung ein: „Ueber das Wesen, die Bedeutung und die Bestimmungsmethoden der Bodenazidität“.

Zunächst können die verschiedenen Referenten kurze Erläuterungen zu ihren bereits in Druck (siehe Teil A dieser „Verhandlungen“) vorliegenden Abhandlungen geben (Anlage II).

Hierauf erstattet Christensen (Lyngby) seinen zusammenfassenden Bericht über die Bodenaziditätsfragen (Anlage III).

Er gibt einen kritischen Ueberblick über die Auffassungen der einzelnen Autoren und macht folgenden Vorschlag:

„In accordance with the classification of the problems concer-

ning soil reaction, which I have made in my introductory lecture, the discussion should probably deal with 2 chief points to be separately, namely:

1. General matters concerning soil reaction: the nature of soil acidity, the behaviour of plants towards different soil reactions etc.
2. Methods for the study of soil reaction and under this head:
 - a. Methods for the determination of the actual acidity or alkalinity; (pH).
 - b. Methods for the determination of the potential acidity or alkalinity.

When these discussions are finished it should more closely be taken into consideration upon what fields of work it will be possible at the present to establish an international cooperation."

Hierauf erstattet Prof. v. 'Sigmund (Budapest) in Vertretung des verhinderten Dir. Hissink (Groningen) ein kurzes Referat über die *allgemeinen Basenaustauschfragen*. Das ausführliche Referat von Dir. Hissink wird in Maschinschriftkopien an die Sitzungsteilnehmer verteilt (Anlage IV).

Anschliessend referiert Prof. v. 'Sigmund (Budapest) über *Bestimmung des Wertes „S“, d.i. die Summe der austauschbaren Kationen des Bodens, sowie des Wertes „V“, d.i. des Sättigungsgrades des Bodenabsorptionskomplexes* (Anlage V).

Die Diskussion über die Fragen der Tagesordnung wird für die Nachmittagssitzung anberaumt.

Prof. Lemmermann (Berlin-Dahlem) schlägt vor diese Diskussion gemäss eines von ihm verfassten Planes zu führen, der in Maschinschriftkopien an die Teilnehmer der Sitzung verteilt wird (Anlage VI).

Er gibt folgende mündliche Erläuterungen zu diesem schriftlichen Bericht:

„Aus der Einladung, die uns zugegangen ist, geht hervor, dass die Groninger Sitzung dazu dienen soll, um auf Grund der Aussprache über die eingereichten Aufsätze Vorschläge für den ersten Internationalen Kongress in Washington zu machen. Unter Berücksichtigung dieses Gesichtspunktes glaube ich, dass es sich bei unserer heutigen Aussprache nicht in erster Linie darum handeln kann, alle die vielen Unklarheiten und Meinungsverschiedenheiten, die noch über die verschiedenen Fragen der Bodenazidität bestehen, hier restlos aufzuklären zu wollen.“

Dazu reicht m. E. weder die Zeit aus, noch die Überredungskunst und die Überzeugungskraft eines Jeden von uns.

Denn es ist wohl kaum anzunehmen, dass ein Forscher, der sich seine Meinung auf Grund eines gründlichen Studiums der Literatur und vieler eigener Erfahrung gebildet hat, in der Lage sein sollte, diese seine Meinung wesentlich zu ändern.

Es ist zudem auch wohl kaum anzunehmen, dass unsere Aussprache wesentlich neue Gesichtspunkte zu Gunsten der einen oder anderen Ansicht bringen kann. Und sollte das doch der Fall sein, so würde es doch zunächst die Pflicht eines Forschers sein, sie nachzuprüfen, bevor er seine Meinung ändert.

Selbstverständlich will ich damit nicht sagen, und das möchte ich ganz besonders betonen, dass ich eine solche Diskussion über wissenschaftliche Fragen bei unserer Besprechung ausschalten möchte. Ich bin vielmehr vollkommen davon überzeugt, dass eine solche Diskussion von sehr grossem Nutzen, sowohl für den Einzelnen, als auch für die Sache selbst ist.

Aber ich glaube, wir sind uns alle darüber einig, dass wir nach Beendigung der Diskussion über die verschiedenen Streitpunkte nicht durch Abstimmung feststellen können, wer Recht hat, wer nicht und dass wir daraufhin nur *Vorschläge* für Washington machen können.

Nun gibt es aber ausser solchen Fragen, worüber die Meinungen auseinander gehen, doch auch eine ganze Reihe von Fragen, über welche ziemliche Übereinstimmung besteht und besonders auch solcher Fragen, die durch eine gemeinsame Arbeit wesentlich geklärt werden können.

Das gilt z. B. hinsichtlich der Methoden, die wir heute benutzen, um die Bodenazidität zu bestimmen und zu beurteilen. Ich glaube, wir würden uns ein Verdienst erwerben, und es würde ein schönes positives Ergebnis unserer Tagung sein, wenn wir dahin gelangen könnten:

ein oder zwei Methoden zu vereinbaren, um sie den Fachgenossen als „Einheitsmethoden“ oder, wenn Sie wollen als „Standardmethoden“ der „Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft“ zu empfehlen.

Heute benutzt der eine Forscher die Methode, ein anderer Forscher eine Andere, und die Folge davon ist, dass die erzielten Ergebnisse nicht gut miteinander verglichen werden können.

Das ist sicher sowohl vom wissenschaftlichen, als auch vom praktischen Standpunkt ein Nachteil.

Um Missverständnissen vorzubeugen, will ich ausdrücklich bemerken, dass es selbstverständlich jedem Forscher überlassen bleibt, nach wie vor die Methode zu benutzen, die er auf Grund seiner Erfahrungen für die richtigste hält.

Mein Vorschlag geht vielmehr nur dahin, den Forschern zu empfehlen, die von uns vereinbarte Methode bei seinen Untersuchungen und Veröffentlichungen stets *mit zu benutzen*, um ein Vergleich mit den von den verschiedenen Forschern erhaltenen Resultaten zu ermöglichen.

Nun werden natürlich die Meinungen auch darüber auseinandergehen, welche Methoden wir als „*Standardmethoden*“ vorschlagen sollen. Ich glaube, dass wir darüber zu einer Einigung kommen können, ohne dass dadurch das wissenschaftliche Gewissen des einzelnen Forschers belastet wird. Wir könnten z. B. von den Methoden ausgehen, die sich heute schon am meisten eingebürgert haben. Sollte sich im Laufe der Zeit zeigen, dass andere Methoden besser sind, so können wir sie prüfen und benutzen. Vorläufig kommt es m. E. darauf an, erst einmal den Anfang zu machen. Dass aber eine gemeinsame Methode, selbst wenn sie nicht die Beste ist, grossen Nutzen stiften wird, daran ist m. E. nicht zu zweifeln.

Um eine Unterlage für die Diskussion zu gewinnen, habe ich mir erlaubt, meine Vorschläge etwas genauer zu formulieren.“

Lemmermanns Plan wird als Grundlage der Diskussionsführung angenommen.

Schluss der Vormittagssitzung 12.30 Uhr.



ZWEITE SITZUNG:

am 2. April 1926, 14 bis 18 Uhr nachmittags.

Prof. v. 'Sigmund (Budapest) eröffnet die Diskussion mit der Feststellung des Programms der Diskussion.

Als erster Fragepunkt soll

A. DIE NATUR DER BODENAZIDITÄT

behandelt werden.

- Prof. Kappen (Bonn) führt aus, dass die „*hydrolytische Azidität*“ das erste Kennzeichen der Entbasung des Bodens ist. Es gibt Böden, die hydrolytische Azidität, d.i. die Fähigkeit der Aufnahme von Basen aus hydrolytisch spaltbaren Salzen, bereits zeigen, wenn ihre Wasserstoffzahl noch alkalisch ist.

Schreitet die Basenverarmung nun weiter fort, so wird Aluminium im Boden beweglich und der Boden zeigt „*Austauschazidität*“. Solange der Boden sich nur im ersten Stadium der Entbasung befindet, jenem der „*hydrol. Azidität*“, wirken physiologische saure Düngesalze noch nicht in dem Sinne, dass sie die Bodenazidität hervorrufen bzw. erhöhen.

Im zweiten Stadium jedoch, in dem der „*Austauschazidität*“ tritt diese Erscheinung in einem Maasse ein, der das Pflanzenwachstum schädigt. Humusböden zeigen noch eine dritte Form der Azidität, die „*Neutralsalzersetzung*“.

Die Unterscheidung dieser drei Aziditätsformen neben einer „*freien*“ oder „*aktiven Azidität*“ soll ein Mittel sein, tiefer in den Chemismus der Azidität einzudringen.

Page (Harpenden): „Ich habe mich in meiner Abhandlung hauptsächlich theoretisch mit der „*Bodensäurefrage*“ beschäftigt. Was ich zu zeigen versucht habe, ist, dass man die verschiedenen Arten der Bodensäure, wie sie Prof. Kappen unterscheidet, alle als verschiedene Grade derselben Eigenschaft des

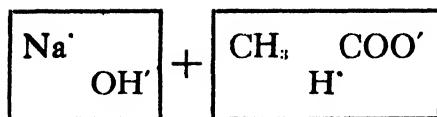
absorbierenden Komplexes des Bodens erklären kann, wenn man nur annimmt, dass dieser „Azidoid-Komplex“ die Fähigkeit besitzt, nicht nur metallische Kationen, sondern auch Wasserstoffionen zu absorbieren. Das heisst aber: Alle Boden-säureformen sind *einer* Art, aber sie treten natürlich in verschiedenen Böden in verschiedenen Graden auf, je nachdem der Komplex mehr Wasserstoffionen, oder mehr metallische Kationen enthält.

Ich habe nicht die Absicht, die praktische Bedeutung des *Kappenschen* Einteilung zu leugnen. Auch ich bin der Ansicht, dass eine geringe Azidität, wie sie der „hydrolytischen Azidität“ *Kappens* entspricht, nicht pflanzenschädlich wirkt, dass aber stärkere Grade, („Austauschazidität“ und „Neutralsalzersetzung“), schädlich wirken. Ich kann aber in diesen praktischen Unterscheidungen *Kappens* keine Berechtigung finden, die wirkliche Existenz von 4 verschiedenen Aziditätsformen anzunehmen.“

Prof. Kappen (Bonn) widerspricht der Auffassung von *Page* folgendermassen: „Es gibt Böden, die alkalisch reagieren und doch die Fähigkeit haben „hydrolytische Azidität“ zu zeigen, also aus Alkaliazetaten die Basen zu binden. Wenn es sich um einen Wasserstoff-Ionen Austausch handeln würde, so wären die vorher genannten Erscheinungen unerklärlich. — Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der „Austauschazidität“. Wenn man einen entbasten Permutit mit Chlorkalium behandelt, geschicht zunächst garnichts, ein Beweis dafür, dass nicht Wasserstoff-Ionen ausgetauscht werden. Die Austauschazidität kann man erst dann bei entbastem Permutit hervorrufen, wenn er zuvor mit den Chloriden von Schwermetallen (vornehmlich von Eisen und Aluminium) behandelt worden ist.“

Trénel (Berlin-Dahlem) wendet sich gegen die Auffassung von *Page*, dass Wasserstoffionen vom Boden gegen die Basen des KCl oder Na-Azetates *direkt* ausgetauscht würden, wie folgt: „Lässt man auf einen Boden, dessen Zeolith-Komplex (Aluminiumsilikate) nicht mehr mit Basen gesättigt ist, Na-Azetatlösung einwirken, so kann folgende Reaktion gedacht werden:

die Na-Azetat-Lösung ist dissoziiert in Na^+ und CH_3COO^- und das Wasser in H^+ und OH^- . Wir haben also:



Infolge der Hydrolyse des Salzes einer starken Base mit einer schwachen Säure überwiegt die Konzentration der OH-Ionen. NaOH wird vom ungesättigten Bodenkomplex absorbiert, Essigsäure bleibt zurück, die nun als „hydrolytische Azidität“ titriert werden kann.

Ganz ähnlich liegt der Fall bei einem Boden, der „Aus tauschazidität“ zeigt. In diesem Fall tauscht der Boden bewegliches Aluminium gegen das Kalium des KCl aus: es entsteht in der Bodenlösung AlCl₃, das nun sekundär, wieder infolge Hydrolyse als Salz einer schwachen Base und einer starken Säure, die saure Bodenreaktion hervorruft.

Aus welchen Gründen in einem Boden „bewegliches“ Aluminium vorhanden sein kann, ist freilich noch völlig unklar. Die exakten Wissenschaften sind noch nicht so weit in ihrer Erkenntnis der dispersen Systeme fortgeschritten, dass diese Frage erfolgreich ventiliert werden kann.“

Prof. Lemmermann (Berlin-Dahlem) stimmt mit Kappen darin überein, dass die Unterscheidung der verschiedenen Aziditätsformen für die Praxis grosse Bedeutung hat. So zeigte sich insbesondere bei seinen Feldversuchen Luzerne im Wachstum geschädigt, wenn der Boden das Maass der hydrolytischen Azidität überschritt.

Er glaubt aber, dass die Bestimmung der Azidität durch Titration grössere Bedeutung hat, als die Bestimmung der Wasserstoffzahl (pH).

Page (Harpden): „Ich kann nicht zugeben, dass ein Boden der eine pH von oberhalb 7 besitzt, keine austauschbaren Wasserstoffionen enthalten kann. Denn pH oberhalb 7 bedeutet nur, dass die H-Ionen nicht überwiegen, nicht aber, dass *keine* H-Ionen in der Flüssigkeit vorhanden sind. Nun, wenn die Flüssigkeit H-Ionen enthält, ist es ganz gut möglich, dass der absorbierende Bodenkomplex auch gebundene H-Ionen enthält, die im Gleichgewicht mit den H-Ionen in der Flüssigkeit sind.“

Meiner Meinung nach sollte man beide Komponenten des absorbierenden Bodenkomplexes, den Ton und den Humus,

als schwache, unlösliche kolloide Säuren betrachten, als „Azidoide“, die an ihren Oberflächen dieselben Eigenschaften zeigen wie schwache Säuren. Ich gebe freilich zu, dass die Entstehung des löslichen Aluminium in sauren Böden noch unklar ist, aber ich verstehe eigentlich doch nicht, warum eine Neutralsalzzersetzung nur durch „Humussäuren und nicht auch durch „Tonerdekielesäuren“ stattfinden sollte. In *beiden* Fällen kann man einen Austausch zwischen den H-Ionen der „Azidoide“ und den Na-Ionen des Salzes annehmen.“

Kappen (Bonn) widerspricht der Auffassung von *Page*, dass „Neutralsalzzersetzung“ und „Austauschazidität“ identisch seien. Kieselsäure gibt keine Neutralsalzzersetzung, wie sie durch Humussäure stattfindet. Wenn beide Formen der Azidität gleicher Art wären, dann würde die Annahme notwendig, dass durch den Eintritt der Tonerde in das Kieselsäure-Molekül, die Stärke der Säure in einem Maasse erhöht wird, dass die Stärke der Humussäure erreicht wird.

Dass Aluminium ausgetauscht wird, könnte man aus der amphoteren Natur des Aluminiums erklären. Das Aluminium ist sowohl als Anion vorhanden als auch als Kation an der Oberfläche des absorbierenden Komplexes.

v. Sigmund (Budapest) bemerkt, dass er mit *Page* der Auffassung ist, dass im Azidoidkomplex nicht nur Metallkationen, sondern auch Wasserstoffkationen chemisch absorbiert resp. gebunden sind.

Die von *Trénel* angegebene Erklärung der sog. „hydrolytischen Azidität“ mit essigsaurem Natron kann nach dieser Auffassung folgendermassen gedeutet werden: Das bei der hydrolytischen Spaltung des $\text{NaCOO} \cdot \text{CH}_3$ entstehende NaOH vereinigt sich mit den H-Ionen des Azidoidkomplexes zu Wasser. In den Komplex geht das Na ein und die in der Lösung befindliche Essigsäure ruft die hydrolytische Azidität hervor.

Die Rolle des Al bei dem von *Kappen* angegebenen Versuch fasst *v. Sigmund* so auf, dass bei der Behandlung von Aluminiumkieselsäurekomplex (Zeolith) mit AlCl_3 , das Aluminium die austauschbaren Kationen (Ca^+ , Mg^+ , etc.) vertritt. Al kann also nicht nur im Azidoid-Komplex, oder auch „Humuszeolith-komplex“ in der Anionhälfte, sondern auch in austauschbarer Form als Kation vorkommen. In sauren Böden ist es möglich,

dass durch die saure Wirkung der Bodenlösung ein Teil des Zeolithkomplexes zersetzt wird und dass das dabei freiwerdende Aluminiumsalz als Kation adsorbiert wird. Diese Auffassung wird durch die Befunde von *Gedroiz*, resp. *Kelley* experimentell unterstützt.

Da heute die hier aufgeworfene Frage der Aziditätsformen theoretisch noch nicht zur Genüge aufgeklärt werden kann, folglich ein Übereinkommen nicht möglich ist, schlägt *v. Sigmond* vor, die weitere Diskussion aufzugeben.

Trénel (Berlin): „Auch andere Stoffe mit aktiver Oberfläche, z. B. geglühte aktive Kohle, adsorbieren aus der Na-Azetatlösung NaOH. Wo sollen hier die H-Ionen herstammen, die dann in der Lösung titrierbar sind? Sie stammen m. E. nicht aus der geglühten Kohle, sondern aus dem Wasser.“

Die aktive Kohle wirkt gegenüber der starken Base NaOH des Azetats wie ein „Azidoid“. Ich will freilich gern zugeben, dass es gleich ist, ob man nun sagt, die Kohle „adsorbire“ OH-Ionen oder sie „dissoziiere“ H-Ionen ab. Doch ist die Ausdrucksweise hier entscheidend für die Frage nach der Ursache der Bodenazidität“.

Page (Harpenden): „Man darf nicht annehmen, dass aktivierte Kohle reinen Kohlenstoff darstellt. Selbst wenn sie keine Asche enthält, gibt es immer Wasserstoff und Sauerstoff darin und so können an ihrer Oberfläche immer allerlei chemische Verbindungen oder Radikale vorkommen, wie z. B. OH- oder COOH-Gruppen, die auch vielleicht Wasserstoff gegen andere Kationen austauschen können. Die adsorptive Kraft der Kohle ist kein Beweis, dass man es nicht mit rein chemischen Reaktionen an einer Oberfläche zu tun hat“.

Zweiter Punkt der Diskussion:

B. DIE BEDEUTUNG DER BODENAZIDITÄT FÜR DAS PFLANZENWACHSTUM.

Prof. *Mitscherlich* (Königsberg): „Wir haben Versuche ange stellt mit 51 verschiedenen Bodenarten in 408 Gefässen usw. derart, dass je 4 Gefässe stark sauer, je 4 alkalisch gedüngt wurden; von diesen wurden je 2 mit dem saure=empfindlichen Senf, je 2 mit dem alkalisch=empfindlichen Hafer bestellt. Die Ergebnisse waren derart, dass man eine Beziehung zwischen den Erträgen und der Azidität des Bodens *nicht* feststellen konnte. Saure Böden ergaben bei saurer Düngung wesentlich höhere Erträge als bei alkalischer Düngung. Der Grund hierfür lag darin, dass der betr. Boden eine starke Pufferwirkung nach der sauren, aber eine sehr geringe nach der alkalischen Seite hin aufwies. Ich rate darum überhaupt dazu, bei pflanzenphysiologischen Unterscheidungen speziell die Pufferwirkung festzustellen, welche nach unsrern Untersuchungen eine recht gute Übereinstimmung mit den Erträgen aufwies.“

Pflanzenphysiologisch ist dabei zu berücksichtigen, dass nicht nur die verschiedenen Pflanzenarten sondern auch die verschiedenen Züchtungen der gleichen Pflanzenart hinsichtlich ihrer Reaktionsempfindlichkeit nach der sauren, wie nach der alkalischen Seite hin, eine ganz verschiedene ökologische Streubreite besitzen. Wir hatten z. B. Hafersorten, die bei stark saurer und alkalischer Düngung gleich hohe Erträge lieferten, während andere bei alkalischer Düngung nur ein Drittel der Erträge, die bei saurerer Düngung erzielt wurden, erreichen liessen.

Wir fanden dann ferner, dass wenn eine Pflanze bei ungünstiger Bodenreaktion hohe Erträge lieferte, die Reaktion des betr. Bodens beim Abschlusse der Vegetation günstiger geworden war. Waren die Pflanzen infolge der Bodenreaktion vergiftet, so zeigte sich beim Abschluss der Versuche ein Anstieg der Bodenreaktion nach der schädlichen Richtung hin.“

Ernteerträge an Hafer und Senf bei Gefäßversuchen auf Böden von verschiedener Reaktion (pH) und Pufferungsvermögen.

(Versuche von E. A. Mitscherlich).

Boden Nr.	pH vor den Ver- suchen.	Hafer				Senf			
		pH nach d. Versuch, wenn die Düngung war:		Ernteertrag in g Trockensubstanz, wenn d. Düngung war:		pH nach d. Versuch, wenn die Düngung war:		Ernteertrag in g Trockensubstanz, wenn d. Düngung war:	
		sauer	alkalisch	sauer	alkalisch	sauer	alkalisch	sauer	alkalisch
16	5.4	5.9	6.8	108.5	113.5	5.7	6.8	100.2	100.6
17	7.1	7.8	8.2	94.3	86.9	7.8	8.3	74.0	69.4
18	6.4	7.0	7.9	108.7	101.4	6.8	7.8	74.8	69.7
19	6.4	7.1	8.0	94.5	107.0	7.6	7.9	74.6	62.9
20	5.4	5.1	7.1	93.7	85.9	4.8	6.9	18.7	62.2
23	6.1	6.2	7.7	94.9	83.4	6.0	7.6	42.3	58.9
24	6.7	6.1	7.6	89.8	86.1	6.1	7.5	26.0	59.8
25	5.5	5.4	7.2	87.0	63.5	5.2	6.8	38.5	63.8
48	5.2	5.4	6.2	55.9	52.6	5.4	6.1	46.3	45.0
51	4.8	4.5	5.8	14.5	35.2	4.2	5.7	0.0	21.1
10	8.6	8.4	8.8	94.2	73.2	7.9	8.6	30.7	58.7
16	8.3	8.3	8.3	108.5	113.5	8.3	8.3	100.2	100.6
17	8.2	8.2	8.6	94.3	86.9	8.2	8.4	74.0	69.4
20	8.8	7.6	8.8	93.7	85.9	7.8	8.8	18.5	62.2
24	8.2	7.6	8.4	89.8	86.1	7.7	8.5	26.0	59.8
31	8.2	8.2	8.4	105.3	98.1	8.0	8.4	86.0	83.5
48	6.6	6.5	6.8	55.9	52.6	6.5	7.0	46.3	45.0
51	7.8	7.0	7.8	14.1	35.2	7.1	7.8	0.0	21.1

Anmerkung: Nähere Angaben über die Versuchsanordnung, sowie über die Auswertung der Versuchsergebnisse folgen in einer noch nicht publizierten Arbeit des Autors, aus welcher obige Zahlen nur für Illustration des in der Diskussion Gesagten entnommen wurden.

Kappen (Bonn) findet einen Widerspruch in der Behauptung von *Mitscherlich*, dass ein stark saurer Boden eine starke Pufferung nach der sauren Seite gehabt hätte. Dies ist theoretisch nicht denkbar. Es müssen daher bei den Versuchen von *Mitscherlich* ungeheuer grosse Mengen Düngesalz auf relativ geringe Bodenmengen angewendet worden sein, etwa 30 bis 40 dz. pro Hektar. Die Versuche von *Mitscherlich* entsprechen nicht den Verhältnissen der Praxis.

Gehring (Braunschweig): „Neben der Bodenreaktion selbst spielt die physikalische Beschaffenheit des Bodens eine entscheidende Rolle für das Pflanzenwachstum. Ganz besonders ist letzteres bei schweren Böden der Fall. Man muss versuchen Methoden zu finden, um die Frage zu klären, welcher Einfluss der Kalkung der massgebende ist, pH oder die physikalische Bodenverbesserung. Die Schlämmanalyse versagt bei der Beurteilung der physikalischen Bodenbeschaffenheit.“

Lemmermann (Berlin) bestätigt die Angaben von *Gehring*, insbesondere, dass zwischen pH und Pflanzenwachstum nicht immer unbedingt eine direkte Beziehung besteht. Dafür hat *Lemmermann* in seiner Arbeit in den „Verhandlungen, Teil A“ der Sitzung Beispiele angeführt, doch betont er die verschiedenen Ansprüche von Kartoffeln, Gerste, Zuckerrüben an die Bodenreaktion und gibt dafür folgende Belege.

Die Wirkung von physiologisch sauren, neutralen bzw. basischen Düngemitteln auf die Ernteerträge.

(Versuche von O. Lemmermann).

Ernten.

Düngung.	1923 Kartoffeln dz/ha	1924 Gerste dz/ha	1925 Zuckerrüben dz/ha
Sauer:			
(NH ₄) ₂ SO ₄ + Super I . . .	228,4	33,8	314,4
" + " II . . .	237,6	35,3	341,2
	Mittel 233,0	Mittel 34,6	Mittel 327,8
Neutral:			
Harnstoff + Präzipit. I . . .	207,2	33,2	355,2
" + " II . . .	191,2	32,8	356,8
	Mittel 199,2	Mittel 33,0	Mittel 356,0
Alkalisch:			
NaNO ₃ + Thomas I . . .	152,4	30,4	393,6
" + " II . . .	151,2	30,6	402,0
	Mittel 151,8	Mittel 30,5	Mittel 397,8

Reaktionszustand des Bodens.

Düngung.	1923		1924		1925	
	pH Zahl	Titr. Azid. ccm.	pH Zahl	Titr. Azid. ccm.	pH Zahl	Titr. Azid. ccm
Sauer:						
(NH ₄) ₂ SO ₄ + Super I			4,9	0,49	4,5	0,66
" + " II	4,9	0,5	4,9	0,45	4,7	0,63
Neutral:						
Harnstoff + Präzip. I			5,7	0,17	5,3	0,17
" " II	5,7	0,17	5,7	0,18	5,3	0,18
Alkalisch:						
NaNO ₃ + Thomas I			5,9	0,12	6,0	0,12
" " II	6,1	0,12	6,2	0,12	5,8	0,13

Anmerkung: Die „Titrations“ („Austausch“)-Azidität ist in ccm. n/10 NaOH, verbraucht auf 125 cm³ Filtrat, wenn 100 g Boden mit 250 ccm KCl-Lösung ausgeschüttelt würde, angegeben.

Die Versuche wurden auf Parzellen von 25 M² Grösse in den Jahren 1923 bis 1925 unter Düngung mit sauren, neutralen und alkalischen Düngemitteln angestellt.

Hudig (Groningen) führt aus, dass seine Erfahrungen der letzten 15 Jahre, die mit vielen Tausenden Gefäß- und Feldversuchen auf Sandhumusböden, wo die physikalischen Eigenschaften keine Rolle spielen, gewonnen wurden, ergaben, dass kein Paralellismus zwischen pH und Ertrag festzustellen ist.

Es zeigte sich nur im Anfang der Versuche ein geringer Paralellismus. Bei lange ausgedehnten Versuchen aber stellte sich heraus, dass die Erträge vom *Kalkzustande* des Bodens abhängen.

Auch folgende Laboratoriumsversuche sprechen für den geringen Einfluss der pH auf den Ertrag.

In einem Gefäßversuch mit Hafer in ausgeglühtem Glassand wurde 300 mg Natronnitrat an einem sonnigen Tag gegeben. Schon am Mittag war das Nitrat verschwunden und der Boden zeigte eine Reaktion von pH = 10.2; ohne dass hierdurch das vorzügliche Wachstum des Hafers beeinträchtigt worden wäre.

Ähnliche Versuche lassen sich auch in der anderen Richtung anstellen. So wurde z. B. durch Schwefelgabe die pH des Bodens auf 2.5 gedrückt, ohne dass irgendein schädlicher Einfluss auf das Wachstum von Hafer zu beobachten war.

Ähnliche Beobachtungen wurden auch in der Praxis gemacht: Auf einem humusreichen Boden mit pH = 3.5 wurde Gerste nicht geschädigt; auf einem andern Boden mit pH = 3.5 wuchsen sogar Rüben vorzüglich.

Christensen (Lyngby) betont, dass die Bodenart bei all diesen Fragen von entscheidender Bedeutung ist. Niederungsmoorböden von pH 5.2—5.5 erwiesen sich *nicht* als kalkbedürftig, während dagegen Mineralböden von *derselben Reaktion* immer kalkbedürftig waren.

Mitscherlich (Königsberg): „Die Düngung bei meinen Gefäßversuchen beträgt nicht 30—40 dz. pro Hektar, sondern höchstens das Achtfache der in der Praxis üblichen Düngung. Wir können Düngung in der Praxis leider auch auf unseren sehr Stickstoffhungigen Bodenarten nicht wesentlich steigern, weil wir sonst in Trockenheitsperioden durch plasmolytische Erscheinungen Ertragsdepressionen erleiden könnten. Bei Gefäßversuchen dagegen können wir mehr geben, weil wir hier den Boden ständig mit Wasser gesättigt halten. Mir scheinen diese Versuche für die Praxis von wesentlicher Bedeutung, da wir, — falls in den Gefäßversuchen die hohe Düngung keine schädliche Ertragsreaktion verursacht, ruhig 8 Jahre hindurch den betr. Boden alkalisch bzw. sauer düngen können, ohne etwas für die Erträge befürchten zu müssen. Aus diesem Gedanken heraus hatte ich diese Versuche z. Zt. so angestellt, wie angegeben wurde.“

Wenn man bei den Gefäßversuchen ein Verschlämnen des Bodens und dadurch eine Schädigung der Wasserdurchlässigkeit des Bodens und der wasserfassenden Kraft vermeidet, so dürfte eine schädliche Beeinflussung der physikalischen Eigenchaften des Bodens während des Gefäßversuches nicht eintreten.“

Trénel (Berlin) führt aus, dass die Beziehung des Pflanzenwachstums zur Reaktion der *wässrigen* Bodensuspensionen nicht so eng ist, wie man auf Grund von Vegetationsversuchen

leicht anzunehmen geneigt ist und versucht diese Tatsache wie folgt zu begründen: „Die pH wässriger Bodensuspensionen ist durch das Verhältnis von CO_2 zu HCO_3 bestimmt. Die $[\text{H}^+]$ (Wasserstoffionenkonzentration) von in Wasser gelöster CO_2 kann wie folgt theoretisch berechnet werden:

Die $[\text{H}^+]$ einer schwachen Säure ist $[\text{H}^+] = \sqrt{k \times A}$. Die scheinbare Dissoziationskonstante k der CO_2 ist $3,3 \times 10^{-7}$; nehmen wir A zu $0.001n$ an, so ist

$$[\text{H}^+] = \sqrt{3,3 \times 10^{-7} \times 10^{-3}} = \sqrt{3,3 \times 10^{-10}} = 2 \times 10^{-5}$$

(angenähert) und die pH ($= \log [\text{H}^+]$) $= 0,3 - 5 = 4,7$ (angenähert); d. h. eine solche Lösung ist verhältnismässig sauer. Doch ist diese „ CO_2 -Azidität“ ohne schädigenden Einfluss auf die Pflanzen.

Dieser Wert pH = 4,7 wird natürlich im Boden, auch wenn kein CaCO_3 vorhanden ist, durch CO_2 allein infolge der Pufferwirkung der Bodenteilchen nie erreicht. Die Berechnung der pH, wenn nun CaCO_3 in steigenden Mengen vorhanden ist, ist komplizierter. Gehen wir an den Endpunkt der Reihe! CaCO_3 ohne CO_2 ! Die Berechnung erfolgt nach den Hydrolyse-Tafeln von Bjerrum und ergibt etwa pH = 9.0¹⁾. Ist der Boden alkalischer als pH 8.5 so liegt im allgemeinen bereits *Alkalikarbonat* vor. Die pH von *KCl-haltigen Bodensuspensionen* dagegen wird, wenn AlCl_3 „ausgetauscht“ worden ist, von der Hydrolyse des AlCl_3 bestimmt. Sind zwei Säuren zugegen, so entscheidet die *stärkere* Säure nach der Formal:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{k_1 A_1 + k_2 A_2}; \text{ hier also das } \text{AlCl}_3.$$

Der sauerste Grad der durch hydrolysiertes AlCl_3 hervorgerufen werden kann, ist pH 3.65; der aber ebenfalls im Boden durch AlCl_3 -Wirkung nicht erreicht wird. Ist der Boden noch saurer, so müssen starke Mineralsäuren anwesend sein. Wir können also schematisch folgende Säuregrade unterscheiden:

Unter pH 3.6 : starke Mineralsäuren anwesend;

¹⁾ Auch dieser Wert wird im Boden durch CaCO_3 allein nicht erreicht.

Bei pH 3.6—5.3 : „Aluminium“ = („austausch“)-sauer;
„ pH 5.3—8.5 : Puffergebiet der CO₂ mit Kalziumkarbonat;

Über pH 8.5 : alkalisch durch Alkalikarbonat.

Aus der pH der KCl-Aufschlämmung kann also auf die Art der vorliegenden Aziditätsform geschlossen werden.“

Bezgl. des „Kalkbedarfs“ siehe:

M. Trénel: „Kann aus der pH der KCl-Aufschlämmung auf den Kalkbedarf des Bodens geschlossen werden?“

Mitt. der Int. Bodenkdl. Gesellschaft, Rom 1925, 4. Heft, S. 215—221.

Dritter Punkt der Diskussion:

C. DIE BESTIMMUNG DER BODENAZIDITÄT.

1. Frage. Was ist bei der Vorbereitung der Probe zu beachten?

Prof. *Lemmermann* (Berlin) empfiehlt den Boden im lufttrockenen Zustande möglichst bald nach der Probenahme zu untersuchen.

Hudig (Groningen) ist immer so vorgegangen wie Lemmermann; er macht aber aufmerksam, dass es viele Kollegen gibt, die lieber den feuchten Boden untersuchen.

Prof. *Mitscherlich* (Königsberg): „Wir haben Bodenarten in feuchtem Zustande in Gefässen aufgehoben und festgestellt, dass die Reaktionszahl sich im Verlaufe eines halben Jahres bedeutend änderte, wie nachfolgende Zahlen beweisen:

Änderung der Reaktionszahlen von Böden bei feuchter Aufbewahrung in glasierten Tongefässen im Keller.

(Elektrometrische pH-Bestimmungen von E. A. Mitscherlich).

Da an der Erdoberfläche ein Boden wiederholt lufttrocken wird, so dürfte eine wesentliche Veränderung des Bodens durch das erneute einmalige Luftplockenmachen nicht eintreten.

Ich schliesse mich darum dem Vorschlage von Herrn Lemmermann durchaus an, möchte aber auch den lufttrockenen Boden nicht allzulange vor der Untersuchung liegen lassen."

Prof. Kappen (Bonn): „Die Gefahr für eine Veränderung des pH-Wertes bei Mineralböden durch das Austrocknen ist gering, ich empfehle daher lufttrockenen Boden anzuwenden, feuchte Böden darf man nicht aufbewahren.“

Dir. Christensen (Lyngby) meint, dass die Bodenprobe lufttrocken gemacht werden und die pH sofort nach Erreichung dieses Zustandes bestimmt werden soll. Allerdings ist pH im trockenen Zustande gewöhnlich etwas weniger sauer, aber es handelt sich nicht um grosse Differenzen. Die Titrationskurve (Pufferwirkung) aber wird bei längerem Aufbewahren des Bodens ganz anders. Merkwürdigerweise ist diese Frage noch ganz ungenügend untersucht.

Auch Dir. Hissink (Groningen) schliesst sich der Ansicht an, dass bezüglich Wirkung des Austrocknens der Bodenproben weitere Versuche nötig sind.

Die Kommission beschliesst in diesem Sinne und empfiehlt vorläufig die Anwendung lufttrocken gemachten Bodens.

2. Frage. Durch welche Bestimmungsmethode wird der Reaktionszustand eines Bodens am Besten gekennzeichnet?

Prof. Kappen (Bonn) wünscht, dass Prof. Biilmann über seine Chinhydronmethode, die heute wohl fast ausschliesslich mehr verwendet wird, einige theoretische Mitteilungen mache.

Prof. Biilmann (Kopenhagen): „Auch die Chinhydronmethode ist keine Universalmethode. Auch sie hat, wie alle Methoden in gewissen Fällen ihre Nachteile. Chinhydron ist in wässriger Lösung in seine Komponenten Hydrochinon und Chinon gespalten. Der Quotient aus den molaren Konzentrationen beider ist normalerweise 1. Tritt nun eine Komponente des Chinhydrons mit den im Boden vorhandenen Stoffen in Reaktion, so kann dieses Verhältnis gestört werden. Die Folge davon ist ein sinkendes oder ansteigendes Potential, das sich dann praktisch in der Veränderung des gemessenen pH-Wertes äussert. Die Genauigkeit der Messung mit der Chinhydronelektrode erstreckt sich gewöhnlich nur auf die erste Dezimale des pH-

Wertes. Da sich das Potential *sofort* einstellt, ist die erste Ablesung das richtigste. Man darf nicht glauben, dass es richtiger ist, wenn man wartet, bis sich das Potential konstant eingestellt hat. Auch beim Messen stark alkalischer Lösungen werden richtige Werte erhalten, sofern man sofort abliest. Diese erste Ablesung ist die richtige.

In manchen Fällen wird man mit der Chinhedronelektrode, in manchen mit der Wasserstoffelektrode bessere Resultate erhalten. Es werden auch Fälle vorkommen, wo *beide* Elektroden versagen. Ein Hauptvorteil der Chinhedronelektrode gegenüber der Wasserstoffelektrode liegt darin, dass die CO₂ nicht ausgetrieben wird.

Im wässrigen Teil der Bodenaufschlammung herrscht häufig ein anderes Potential, als im Boden selbst. Schüttelt man, so erhält man kein konstantes Potential. Bei der Darstellung des Chinhedrons ist zu beachten, dass man *nicht* im Trockenschrank trocknet, weil dadurch Chinon verdampft. In verschlossener Flasche hält es sich Jahre lang. Die Elektroden dürfen keine Risse haben; hierauf sind besonders die Schweissungsstellen zu prüfen. Als beste Chinhedronkette empfehle ich die *Ostwald'sche* Kette aus Halbelementen mit zwischen geschaltetem KCl-Gefäß."

Dir. Novák (Prag): „In der bodenkundlichen Anstalt zu Brünn haben wir uns mit den verschiedenen Methoden der pH-Bestimmung beschäftigt und können besonders einige Erfahrungen mit der Methode nach *Biilmann* mitteilen.

Die durch die Methode *Biilmann* gewonnenen pH-Werte hängen von einer ganzen Reihe von Faktoren ab. Wegen der Vergleichung wäre es zweckmäßig eine *einheitliche Methodik* d. i. eine genaue Beschreibung der Methode zu schaffen.

Wir haben bei dieser Methode die Einflüsse der verschiedenen Faktoren auf die pH-Ergebnisse studiert und diese Methode auch mit kolorimetrischen Methoden verglichen.

Unsere Resultate haben wir ganz kurz wie folgt zusammen gefasst:

1. Die kolorimetrischen Methoden (mit ein- sowie auch mit mehrfarbigen Indikatoren) geben niedrigere Resultate als die *Biilmann'sche* Methode, namentlich bei Böden mit einem höheren pH als 7.
2. Das pH-Messen in Wassersuspension ist nach unserer

Überzeugung für das Studium der Böden vom *rein bodenkundlichen* Standpunkte aus, als die pH-Bestimmung in den mit verschiedenen Salzlösungen angesetzten Bodensuspensionen, da die $[H^+]$ -Konzentration in Wassersuspension die natürliche Genesis des Bodenprofils beeinflusst.

3. Das Messen des Potentiales soll man *nicht gleich* nach dem Eintauchen der Elektrode in die Bodensuspension abzulesen anfangen, (nach den Erfahrungen mit Bodenarten deren pH-Zahl über 7 steht), da es dann noch nicht ausgeglichen ist.

4. Die *Biilmann'sche* Methode wurde in unserem Institute durch die neue Chinhydronkette nach *Smolik* zugänglicher gemacht und wesentlich vereinfacht.

Herr *F. Smolik* wird diese Modifikation demonstrieren; ich empfehle seine Modifikation zur weiteren Nachprüfung.

5. Das pH des Bodens gibt keine Auskunft über die Grösse der nötigen Kalkgaben; das Puffervermögen des Bodens dagegen kann als sicherer Indikator für diesen Zweck dienen."

Smolik (Brno) macht folgende Ausführungen, die er mit Demonstration seiner Elektrode begleitet:

„*H. R. Christensen*¹⁾ s'est évertué à faciliter le dosage de la $[H^+]$ -concentration des sols. Il a recommandé l'application des tubes à essai et il a lié les solutions de deux électrodes par les tubes capillaires contenant une solution de KCl gelosée pour éviter la diffusion de KCl dans la suspension du sol.

J'ai construit une nouvelle forme de la chaîne de quinhydrone. Je voulais éliminer les siphons contenant de la KCl gelosée et le vase avec de la solution de 3.5 n KCl. *Trénel*²⁾ a simplifié la chaîne de quinhydrone d'un diaphragme, qui est plongé directement dans la suspension du sol. La nouvelle chaîne à quinhydrone est visible dans la Fig. 4.

Le long tube est encapuchonné au moyen du rodage dont les pores sont impregnés de la solution de KCl³⁾). Après avoir encapuchonné le tube, on y introduit de l'étalon⁴⁾-solution, (il est nécessaire de rincer le tube plusieurs fois avec cette solution), on en additionne du quinhydrone, sur quoi on y insère l'électrode platina (= l'électrode étalon à quinhydrone).

¹⁾ Revue International de Pédologie 1924.

²⁾ Ibidem p. 27.

³⁾ Mislowitzer: Biochemische Zeitschrift 1925.

⁴⁾ De Veibel.

La seconde électrode (électrode de départ) est assujetie avec la première au bouchon par lequel passe éventuellement un thermomètre.

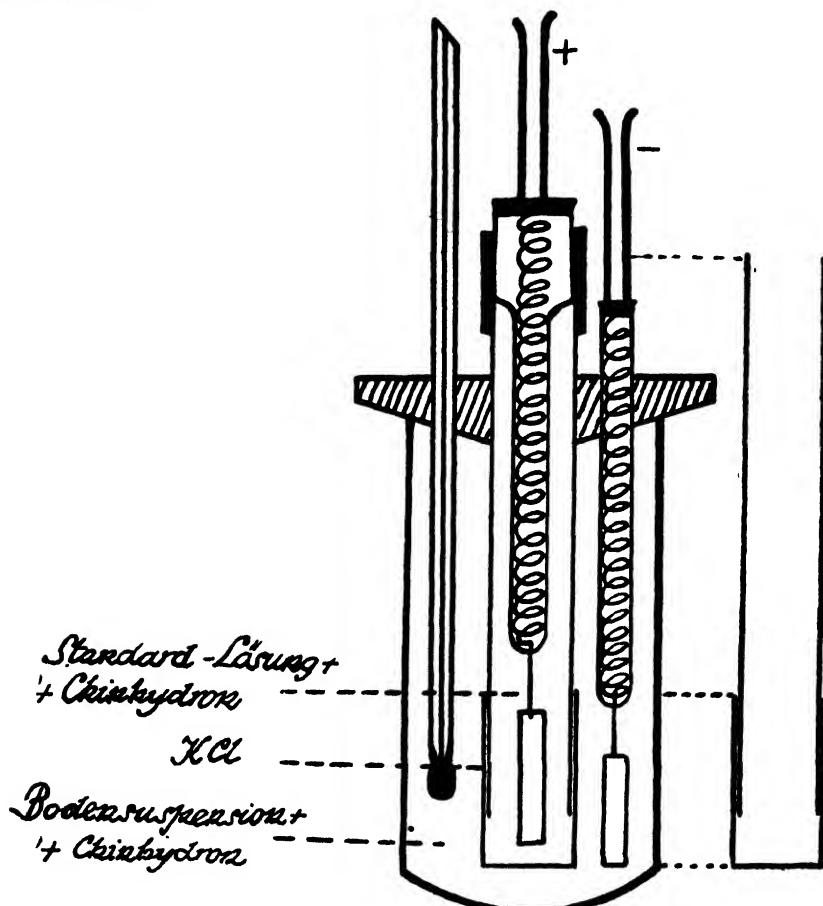


Fig. 4. Chinhydronelektrode nach F. Smolík.

Tout les deux électrodes unies par le bouchon sont immergées au sein de la suspension du sol et on peut immédiatement mesurer la force électromotrice dans un laboratoire avec la température constante. Alors toute la chaîne à quinhydrone ne se trouve que dans un vase unique, p. ex. tube à essai.

Le bouchon est conique, en conséquence il convient bien pour chaque vase. On peut très facilement mettre les fils en liberté, rincer les électrodes, en sorte que cette nouvelle forme de la chaîne à quinhydrone offre de nombreux avantages et on peut la recommander.

On peut user l'étalement-solution dans l'électrode durant tout le jour. Le jour suivant, on l'échange contre de l'étalement-solution

fraiche, ou on la laisse dans l'électrode et on apporte une correction respective (Deutsche Übersetzung, siehe Anlage VII).

Dir. *Hissink* (Groningen) widerspricht *Biilmann*; ganz unmittelbar nach dem Schütteln ist das Potential noch nicht konstant und das Ablesen unmöglich; dass kann erst 5 bis 7 Minuten danach stattfinden. Auch *Christensen* scheint diese Wartezeit einzuhalten. *Hissink* schlägt vor, dass einund dieselbe Bodenprobe in verschiedenen Laboratorien untersucht werden möge, um die Chinydronmethode auch in dieser Hinsicht zu prüfen.

Er verweist darauf, dass er mit *Christensen* im Jahre 1925 eine kleine Vergleichsserie machte und die erhaltenen Werte stimmten nicht immer sehr schön miteinander überein.

Prof. *Biilmann* (Kopenhagen) führt aus, dass man gewöhnlich die *Diffusionspotentiale* nicht berücksichtigt, aber gerade diese scheinen die endgültige Einstellung der Potentiale zu beeinflussen. Bezuglich der Wahl der Bezugselektrode erwähnt er, dass ein Vorteil der *Veibel*-Elektrode darin liegt, dass man jeden Tag eine neue Elektrode herstellen und gegen ein Phosphat-Puffergemisch einstellen kann, während von den Kalomel-Elektroden immer 3 bis 4 Stück „im Krankenhaus“ sind.

Dafür dass sich die pH-Werte sofort einstellen, gibt *Biilmann* einige Belegzahlen:

pH	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Sofort bestimmt:	6.41	7.25	7.03	6.44	5.94	6.68
Nach 6 Min. „ : :	6.41	7.25	7.03	6.48	5.97	6.68

Man kann auch den Versuch machen, in dieselbe Suspension 3 verschiedene Mess-Elektroden einzutauchen und man wird finden, dass sie auf ein Zehntel Millivolt einstehen.

Im Namen seines Mitarbeiters *Hetterschij* (Groningen) führt hierauf Dir. *Hudig* (Groningen) Folgendes aus: „Bei der pH-Messung nach *Biilmann*, mittelst der Chinydronelektrode soll man auf folgende Fehlerquellen achten:

1. auf die gleichmässige Zusammenstellung der Suspension;
2. auf die homogene Bedeckung des Platinbleches durch die Suspension;
3. auf die Gleichmässigkeit der Temperatur, oder vielmehr die Konstanz der Temperatur.

4. auf die Diffusionspotentiale, welche durch den Agarheber entstehen;
5. auf die Reinheit der Elektrode.

In Bezug auf 1. und 2. soll man darauf bedacht sein, dass die Suspension sich gleichmässig ablagert. Wenn das untere Ende des Platinbleches mit Bodenteilchen und das obere Ende mit kleineren Teilchen oder gar nur mit Flüssigkeit bedeckt ist, so bekommt man entweder nicht direkt konstante Zahlen oder bei der Wiederholung abweichende Werte. Die Form der Messrörchen ist von wesentlicher Bedeutung, ebenso die Form des Platinbleches. Konische Messrörchen und kleine viereckige Platinbleche als Elektroden, haben bei Vergleichsversuchen am besten abgeschnitten.

In Bezug auf 3. soll man sich vergewissern, dass die ganze Zelle genau dieselbe Temperatur hat, man wird also am besten in Thermostaten messen. Kleine Temperaturgefälle zwischen Suspension, Kontaktflüssigkeit und Vergleichselektrode rufen Fehler hervor.

In Bezug auf 4. nimmt man am besten die Elektrodenanordnung mit Halbelementen nach Ostwald und zwischen geschaltetem KCl-Gefäss, wie sie von Biilmann-Veibel empfohlen wird, in Gebrauch, wodurch die Möglichkeit einer KCl-Diffusion in die Suspension ausgeschlossen wird.

Für praktische Zwecke kann man ruhig die Agar-Heber gebrauchen, falls man die Apparatur für jede Messungsserie mit einer Standardlösung kontrolliert und dann die Messung in der Suspension sofort (wie Biilmann nachdrücklich betont) vornimmt.

In Bezug auf 5. soll ausgesprochen werden, dass Reinigung mit H_2SO_4 (conc.) und $K_2Cr_2O_7$ genügt.

Bei Einhaltung der genannten Bedingungen kann man die Ablesung sofort durchführen und zwar bei allen Böden, die hier ins Auge gefasst sind, nähmlich die organischen oder Humusböden deren pH unter pH = 6,5 liegt. Je länger man die Suspensionen mit der Elektrode stehen lässt, umso grösser werden die Fehlereinflüsse.

In der Regel soll man nicht länger als 2 Minuten stehen lassen. Man kann sogar sagen, dass in dem Fall, als man längere Zeit stehen lassen muss, bis das Potential konstant bleibt, irgendein Fehler gemacht worden ist."

Prof. v. 'Sigmund (Budapest) hebt hervor, dass für saure und neutrale Böden wohl die *Biilmannsche elektrometrische Methode* als die derzeit beste vorgeschlagen werden kann. Allein man darf nicht vergessen, dass es auch Böden gibt, wo die Chinhydronelektrode versagt, wie eben die Alkaliböden in Ungarn, deren pH-Wert nicht selten über 8.5, bis 10—10.5 und auch höher steigen kann. In solchen Fällen kann auch die kolorimetrische pH-Bestimmung nicht ausgeschaltet werden.

Bezüglich der Einstellung des Gleichgewichtes hebt v. 'Sigmund hervor, dass es strenge Tonböden gibt, welche das Wasser nur langsam aufnehmen, und wenn man sie in getrocknetem, gepulvertem Zustande mit Wasser vermischt, sie sich zunächst zusammenballen, so dass sich die Bodenpartikelchen erst nach einer gewissen Zeit mit dem Wasser zu einer einheitlichen Suspension vermischen. Folglich hat Hissink recht, wenn er sagt, dass das Gleichgewicht in der Bodensuspension sich nicht augenblicklich einstellen wird. Nachdem aber Biilmann warnt, den Boden längere Zeit mit dem Chinhydron stehen zu lassen, so schlägt v. 'Sigmund vor so vorzugehen, dass man den Boden zunächst mit Wasser verrührpt, nach ein Paar Minuten das Chinhydron zugibt und dann sofort das pH bestimmt.

Nachschrift von D. J. Hissink. Die von uns untersuchten Bodensuspensionen werden während ungefähr 18 bis 20 Stunden (dann und wann schütteln) mit Wasser in Berührung gelassen; danach wird das Chinhydron zugefügt, sofort kräftig geschüttelt und ungefähr 5 Minuten nach dem Schütteln gemessen. Sofort nach dem Schütteln mit Chinhydron kann noch nicht gemessen werden. Es handelt sich hier aber nicht um die Peptisation der Bodengele, weil der Boden schon ungefähr 18 bis 20 Stunden mit Wasser in Berührung gewesen ist.

Prof. v. 'Sigmund (Budapest) stellt nun die Frage, ob pH in wässriger Suspension oder in Kaliumchloridlösung bestimmt werden soll.

Dir. Christensen (Lyngby) gibt der Meinung Ausdruck, dass es sehr darauf ankommt, mit was für Böden gearbeitet wird. In Mineralböden muss pH in H_2O , vielleicht auch in Kaliumchloridlösung bestimmt werden.

Ferner stellt er den Antrag, den nicht glücklichen Ausdruck „*Titrationsazidität*“ durch die Unterscheidung: „*hydrolytische*“- und „*Austauschazidität*“ zu ersetzen.

Van der Spek (Groningen): „Herr *Christensen* schlägt vor, zwischen „*Mineralböden*“ und „*Humusböden*“ zu unterscheiden. Ich frage Herrn Dir. *Christensen*, was er unter „*Mineralböden*“, versteht, weil in den Niederlanden Tonböden und Sandböden mit sehr verschiedenem Gehalt an Humus vorkommen und weil Herr *Hudig* in seiner Abhandlung, (S. 125 des Teiles A dieser Verhandlungen) vorschlägt, einen Unterschied zwischen Humus-Sandböden und Mineralböden zu machen. Humus-Sandböden mit geringerem Humusgehalt müssten doch wohl zu den Mineralböden gerechnet werden?“

Dir. *Christensen* (Lyngby) meint, dass zwischen Humusböden und Mineralböden doch wohl gewisse natürliche Abgrenzungen bestehen, so dass es wohl nur selten eintreten wird, dass diesbezüglich Zweifel entstehen.

Schluss der Nachmittagssitzung 18 Uhr.



DRITTE SITZUNG:

am 3. April 1926, 9 bis 12 Uhr 20 vormittags.

Prof. v. 'Sigmund (Budapest) begrüßt das inzwischen eingetroffene Ehrenmitglied Prof. Glinka (Detskoje Sselo) und den Redakteur der Zeitschrift der Gesellschaft Prof. Schucht (Berlin), sowie Prof. Miklaszewski (Varsovie), die gleichfalls neu eingetroffen sind.

Zur Diskussion steht 1. die Frage, ob: *die pH-Bestimmung in wässriger oder in KCl-Suspension oder in beiden genommen werden soll.*

Die Kommission einigt sich darin, dass *in erster Reihe pH in Wassersuspension, daneben aber auch in KCl-Suspension bestimmt werden soll. Hinsichtlich des 2. Punktes der zur Diskussion steht, wird beschlossen, dass Austauschazidität und hydrolytische Azidität stets bestimmt werden sollen.*

Als 3. Punkt der Fragen, wird die Bestimmung des *Pufferungsvermögens* behandelt.

Zur Diskussion sprechen Prof. v. 'Sigmund (Budapest), Prof. Lemmermann (Berlin) und Page (Harpden). Sie sind darin einig, dass die Bestimmung des Pufferungsvermögens so gründlich, wie möglich, studiert und stets erfolgt werden soll.

Dir. Christensen (Lyngby) gibt der Meinung Ausdruck, dass es nicht genügt, die Pufferung des Bodens gegen Alkalien allein zu bestimmen, sondern dass sie auch gegen Säuren gemessen werden soll.

Als nächste Frage wird 4. die *Ausführung der verschiedenen Bestimmungsmethoden* behandelt. Dir. Christensen (Lyngby) betont den Wert der elektrometrischen Methode für wissenschaftliche Untersuchungen. In erster Linie kommt hierfür die Chinhydronmethode in Frage.

Dir. Hudig (Groningen) regt an, dass Biilmann und Christen-

sen eine genaue Vorschrift für die Bestimmung der pH mittels der Chinchydronelektrode ausarbeiten.

Dir. *Hissink* (Groningen) hält es für notwendig, sich auch über die Herstellung der Suspension auszusprechen und einig zu werden. Es folgt daher die Verhandlung der 4. Frage: *In welchen Verhältnissen soll der Boden mit Wasser aufgeschlämmt werden und wie lange soll der Boden stehen, ehe die Messung vorgenommen wird.*

Prof. *Terlikowski* (Poznan) überreicht eine Abhandlung über die Konzentrationsfrage; (siehe Anlage VIII).

Dir. *Hissink* (Groningen) gibt eine kurze Übersicht einer eingekommenen Verhandlung von *Brioux* und *Pien*; (siche dieser Teil, Seite 5—7).

Er weist weiter darauf hin, dass auch Dr. *van der Spek* und er, ebenso wie *Terlikowski*, vorgeschlagen haben, so dick mögliche wässrige Bodensuspensionen zu messen.

Prof. *Lemmermann* (Berlin) wünscht an Stelle des Verhältnisses „Boden : Wasser = 1 : 1“ zu setzen: „das Verhältnis soll so eng wie möglich gewählt werden.“

Gehring (Braunschweig) schlägt vor, man solle so viel Wasser zum Boden geben, dass das Wasser 1 mm über dem Bodenbrei steht, weil die nötige Wassermenge von der Wasserkapazität des Bodens abhängt.

Prof. *Biilmann* (Kopenhagen) will alle Faktoren prüfen lassen; er erklärt sich gerne bereit mit *Christensen* zusammen in diesem Sinne zu arbeiten.

Dir. *Christensen* (Lyngby): „Auf dänischen Böden ist das Verhältnis Boden zu Wasser ohne praktischen Einfluss. Verhältnis 1 : 2 genügt, sofern der Boden genügendes Pufferungsvermögen hat. Er widerspricht *Gehring* darin, dass man die nötige Wassermenge nach der Wasserkapazität des Bodens wählen soll.“

Treitz (Budapest) wünscht, dass auch Böden arider oder

semi-arider Herkunft, insbesondere ungarische Sodaböden bei der Umfrage einbezogen werden.

Prof. Kappen (Bonn) hält das Verhältnis 1 : 2 für das Beste.

Dir. Christensen (Lyngby) weist darauf hin, dass das Verhältnis 1 : 1 bei organischen Böden schwer einzuhalten ist und schlägt deshalb das Verhältnis 1 : 2 vor. Einwirkungsdauer etwa 16 Stunden, am Nachmittag ansetzen, am Morgen messen.

Prof. Kappen (Bonn) fragt nach dem Einflusse des Temperaturfaktors.

Trénel (Berlin) entwickelt den Temperaturfaktor aus der Gaskonstante und zeigt, dass die Grösse seines Einflusses von der benutzten Vergleichselektrode, d. h. von der Potentialdifferenz π zwischen dieser und der Bodensuspension abhängt.

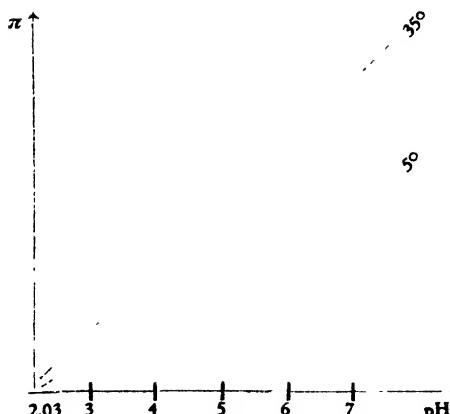
Nach Nernst ist: $\pi = \frac{R \cdot T}{F} \times \log \frac{h_1}{h_2}$, worin R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, F aber die Anzahl Coulomb bedeutet, welche einem Mol. eines einwertigen Ions anhaften (d. i. 96540 C). Da R und F Konstanten sind, setzen wir für $\frac{R \cdot T}{F} = \vartheta$, also ist: $\pi = \vartheta \times \log \frac{h_1}{h_2}$; (h_1 = die Wassersstoffionenkonzentration der Bodensuspension, h_2 = jene der Bezugselektrode). Der Temperaturfaktor ϑ ist z. B.

$$\begin{aligned} \text{für } 17^\circ &= 0.0575 \\ \text{,, } 18^\circ &= 0.0577 \\ \text{,, } 19^\circ &= 0.0579. \end{aligned}$$

Aus der Nernst'schen Formel folgt, dass $\log h_1 = \text{pH} = \frac{\pi}{\vartheta} + \log h_2$ ist. Bei Anwendung der Veibel'schen Bezugselektrode ist $\log h_2 = 2.03$, daher nimmt die Nernst'sche Formel zur Berechnung der pH die Form an: $\text{pH} = 2.03 + \frac{\pi}{\vartheta}$.

Ist die Bodensuspension nun eben so sauer, wie die Bezugselektrode, so ist $\pi = 0$ und damit auch $\frac{\pi}{\vartheta} = 0$. Je weniger sauer der Boden ist, umso grösser wird π und damit auch der Einfluss von ϑ . Graphisch dargestellt:

Einfluss der Temperaturänderung auf potentiometrische pH-Bestimmung.



Prof. Lemmermann (Berlin) setzt sich für das Verhältnis Boden : Wasser = 1 : 2.5 ein, weil dieses Verhältnis bei der Daikuhara-Methode üblich ist und man jedenfalls ein und dieselbe Suspension bei allen Bestimmungen wird verwenden wollen.

Dir. Christensen (Lyngby) regt an bei den Bestimmungen stets auch die Temperaturen mit anzugeben.

Trénel (Berlin) hält die Temperaturangabe für überflüssig, weil die Temperatur schon bei der Berechnung der pH nach der Nernst'schen Formel berücksichtigt ist. Bei Temperaturen innerhalb 5°—35° wird durch Temperaturänderung die Potentialdifferenz π , nicht die pH verändert ($\pi = \frac{R \cdot T}{F} \times \log \frac{h_1}{h_2}$!). pH-Änderungen durch Änderungen der Dissoziation selbst treten erst bei höheren Temperaturen ein, die hier nicht in Frage kommen.

Prof. Kappen (Bonn) regt an bei der Bestimmung der hydrolytischen Azidität nicht nur mit Alkaliazetaten, sondern auch mit Kalziumazetat zu arbeiten, weil aus letzterer Bestimmung sicherer jener Kalkbedarf berechnet werden kann, der zur Erzielung von Neutralreaktion (pH = 7) des Bodens notwendig ist.

Die Kommission beschliesst zu empfehlen, bei der Herstellung der Bodensuspension vorläufig das Verhältnis Boden : Wasser = 1 : 2.5 anzuwenden. Ferner wird empfohlen, bei Bestimmung der hydrolytischen Azidität auch Kalziumazetat gemäss dem Vorschlage Kappens anzuwenden.

Vierter Punkt der Diskussion:

D. DAS KALKBEDÜRFNIS DES BODENS.

Dir. *Hissink* (Groningen) spricht Prof. von 'Sigmond seinen Dank für die Erstattung eines Referates über die allgemeinen Basenaustauschfragen in der ersten Sitzung aus und geht näher auf einige Punkte dieses Sammelreferates ein.

Für Salzböden ist die Methode zur Bestimmung der austauschfähigen Basen nicht ohne weiteres anwendbar. In Groningen wurde die Untersuchung solcher Böden in der Weise vorgenommen, dass die wasserlöslichen Salze separat bestimmt wurden.

Die Annahme, dass der Anteil an Kalzium 80 % aller austauschbaren Basen beträgt, trifft für die meisten niederländischen Böden zu. Es gibt aber Ausnahmen, wie aus der Untersuchung der holländischen Bodenprobe B 1458 von von 'Sigmond hervorgeht (siehe Teil A, S. 207, Bemerkung 9). Wie bekannt, enthalten die „Kwelderböden“, sowie die vom Meeresswasser überfluteten Polderböden grössere Mengen an Na (resp. Mg und K) und weniger Ca. Es empfiehlt sich natürlich immer, auch Magnesium, Kalium und Natrium zu bestimmen, was aber sehr viel Zeit in Anspruch nimmt.

Darum ist das Studium von Methoden, welche den Wert S einfacher zu bestimmen versuchen, wie die neulich von *Kelley* angegebene Methode mit NH₄Cl (siehe dieser Teil, Seite 203) zu empfehlen. Zu dieser *Kelleyschen* Methode führt *Hissink* folgendes aus:

1. Ein Teil des Bodenwasserstoffs wird von NH₄ aus der NH₄Cl -Lösung ausgetauscht werden. Wie gross diese Menge ist, wird von der Methode *Kelley* ausser acht gelassen. Der Austausch von H gegen NH₄ hat aber zur Folge, dass das, was *Kelley* als „milligram equivalents NH₄ adsorbed“ bezeichnet, grösser sein wird, als das, was er „milligram equivalents total bases“ nennt.
2. *Hissink* hat früher (Landw. Vers. Stat. 1913, S. 387—389)

einen Ammoniumtonboden hergestellt durch kontinuierliches Behandeln eines Tonbodens mit einer Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und nachfolgendes Auswaschen mit destilliertem Wasser. Der ursprüngliche Boden enthielt 0.39 % CaO, 0.15 % MgO und 0.043 % K₂O, austauschbar, was mit 0.307 % N übereinstimmt. Der Ammoniumtonboden enthielt nur 0.179 % N, also viel weniger. Beim Auswaschen mit Wasser sind dem Boden relativ grosse Mengen NH₄ entzogen worden. Das hat zur Folge, dass die Menge „milligram equivalents NH₄ adsorbed“ sinkt.

Es sei betont, dass die Menge „m.e. NH₄ adsorbed“ in der von *Kelley* gegebenen Tabelle I immer kleiner ist, als die Menge „m.e. total bases“; (siehe Replaceable Bases in Soil, by *Walter P. Kelley and S. Melvin Brown*, Un. of California Publications, September 1924, Technical Paper No. 15, page 7).

Ferner weist *Hissink* auf den Unterschied hin, der bei den Titrationen von Säuren zwischen dem Neutralpunkt (pH = 7) und dem Aequivalenzpunkt besteht. Nur bei starken Säuren fallen diese beiden Punkte zusammen, natürlich dann, wenn die Titration mit einer starken Base ausgeführt wird. Titriert man aber eine schwache Säure, z.B. Borsäure mit NaOH, so sind, wenn der Neutralpunkt (pH = 7) erreicht ist, noch fast 90 % der Säure ungesättigt. Ganz ähnlich verhalten sich auch die schwachen Bodensäuren, die Ton- und Humussäuren. Man muss also, um den Aequivalenzpunkt von den Bodensäuren zu erreichen, nicht auf pH = 7 titrieren. Es hat sich herausgestellt, dass die pH beim Aequivalenzpunkt der Bodensäuren (V = 100) ungefähr 10,5 — 11 ist (siehe Teil A, S. 203 und S. 207, Bemerkung 8).

Hissink äussert sich ferner über den rein physikalischen Begriff der Pufferung. Er zeigt an der Titrationskurve einer Essigsäure, unter welchen Bedingungen die Essigsäure in ihr Pufferungsgebiet eintritt, und dass dieser Eintritt mathematisch dadurch definiert ist, dass der Differential-Quotient $d \text{ pH}/d V = 0$ wird, wobei V die prozentuelle Sättigung des Bodens mit Basen bedeutet. Bei den Titrationskurven von Böden (siehe Teil A, S. 78—84) tritt ein derartiges Gebiet ($d \text{ pH}/d V = 0$) nicht auf. Er glaubt, den Pufferungswert eines Bodens am besten definieren zu können als die Menge CaO (in Grammen oder vielleicht besser in Grammaequivalenten), welche 100 g eines Bodens als Ton-Humus-CaO adsorbieren müssen, um eine pH-Änderung = 0,1 hervorzurufen.

Bezüglich der Arbeitsweise *Gehrings* zur Bestimmung des Sättigungszustandes stellt *Hissink* die Frage, ob man mit dieser Methode zu einem gut definierten Endpunkt kommt, was mit *Hissinks* Methode zur Bestimmung von T—S wohl der Fall ist.

Schliesslich weist *Hissink* noch darauf hin, dass die von ihm gegebenen Werte nur die Charakterisierung des Bodens be zwecken. Natürlich muss die praktische Bedeutung dieser Bodenwerte mit Hilfe von Düngungsversuchen festgestellt werden. In dieser Beziehung sei auf den Schluss von Anlage II (S. 108) verwiesen.

Gehring (Braunschweig): „Auf Grund von Erfahrungen, die ich in unserer Publikation deutlich zum Ausdruck gebracht habe, haben wir besonders die Wirkungen des Kalkes in physikalischer Richtung auf unseren braunschweigischen Böden in den Kreis unserer Betrachtungen gezogen und haben daraufhin eine Methode zur Bestimmung des Kalkbedürfnisses des Bodens ausgearbeitet.“

Diese Methode wurde in einer Reihe von Feldversuchen geprüft und hat in den letzten Jahren bemerkenswerte Ergebnisse gezeitigt, über die berichtet worden ist. Wenn ja auch der Feldversuch der beste Beweis für die Richtigkeit meiner Auffassung ist, so möchte ich doch kurz auf einige Bemerkungen eingehen, die von einigen Autoren in letzter Zeit über die Methode von *Hissink* hinsichtlich der Bestimmung des austauschfähigen Kalkes gemacht worden sind. *Bobko* und *Askinasi* weisen darauf hin, dass die Dauer der Einwirkung des NaCl auf karbonatreichen Böden eine Fehlerquelle sein werde. Wir haben in dieser Richtung Untersuchungen durchgeführt, die ergaben, dass auf den bei uns benutzten Böden diese Erscheinungen keine oder nur eine sehr geringfügige Rolle gespielt haben, wie nachstehende Zahlen erkennen lassen:

	normal gelaufen		IV. Liter 4 × verzögert gelaufen	
	g CaO in 400 ccm des		g CaO in 400 ccm des	
	III.	IV. Liters.	III.	IV. Liters.
4358	0,0530	0,0175	0,0520	0,0175
3857	0,0995	0,0170	0,0980	0,0155

Boden E.V. 3576

normal gelaufen: *etwas verzögert:* *stark verzögert:*

I.	II.	I.	II.	I.	II.	Liter
0,0310	0,0000	0,0320	0,0015	0,0330	0,0030	

Boden E.V. 3576 — 0,1 g CaCO₃ auf 25 g Boden

I.	II.	I.	II.	I.	II.	Liter
0,0375	0,0050	0,0400	0,0065	0,0390	0,0050	

Auch scheinen nach unseren Untersuchungen die Gesamtmengen an austauschfähigem Kalk bereits im 1. Liter enthalten zu sein¹⁾.

Sonstige Kalkverbindungen, wie CaSO₄, welches nach v. 'Sigmund' diese Untersuchungen stört, scheinen auf den hiesigen Böden keine bedeutsame Rolle zu spielen, sonst wäre die Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Praxis nicht zu verstehen.

Wir konnten feststellen, dass der Sättigungspunkt 70 nach unserer Methode in Übereinstimmung war mit der Azotobakter Methode von Christensen und im Grossen und Ganzen auch mit der pH-Zahl 7 in wässrigen Bodensuspensionen. Hinsichtlich der Bestimmung von pH stimmen wir mit den Angaben von Hissink durchaus überein. Wir haben stets 20 g Boden + 15 ccm H₂O benutzt, um die hydrolytische Spaltung nach Möglichkeit auszuschalten. Jedoch müssen die pH-Werte sehr kritisch beurteilt werden. Um z. B. zu zeigen, wie verschiedener Kalk-Kali-Gehalt des Bodens diese Messung beeinflusst, seien folgende Versuche angeführt:

¹⁾ Spätere Untersuchungen ergaben, dass auf typischen Humusböden dieses nicht der Fall ist.

Bezeichnung und Behandlung der Böden.	pH-Zahlen der Böden 20 g 15 ccm H ₂ O.	Sättigungs- grad an Kalk.
Boden Stuttgart a) ungedüngt	5,43	13,1
" " b) 100 g ungedünfter Boden mit 1000 ccm H ₂ O ausgewaschen und dann getrocknet	5,83	9,1
" " c) 100 g Boden mit KCl gedüngt (2 dz K ₂ O je 1/4 ha), nach 24 Stunden mit 1000 ccm H ₂ O ausgewaschen und getrocknet	6,24	4,9
Boden Darmstadt a) ungedüngt	3,54	9,2
" " b) ungedüngt und mit 1000 ccm H ₂ O ausgewaschen	4,96	9,0
" " c) KCl gedüngt und mit 1000 ccm H ₂ O ausgewaschen	5,06	8,7
Boden 4396 a) ungedüngt	6,19	53,0
" " b) ungedüngt und mit 1000 ccm H ₂ O ausgewaschen	6,22	47,6
" " c) KCl gedüngt und mit 1000 ccm H ₂ O ausgewaschen	6,26	—
Boden 4149 a) ungedüngt	7,77	71,9
" " b) ungedüngt und mit 1000 ccm H ₂ O ausgewaschen	8,04	70,2
" " c) KCl gedüngt und mit 1000 ccm H ₂ O ausgewaschen	7,47	63,6

Die Methode von *Hissink* zur Bestimmung der (T—S)-Werte ergab in Verbindung mit der Menge der adsorptiv gebundenen Basen, nach *Hissink* bei einer grösseren Zahl von Böden hinsichtlich ihrer Sättigungsgrade eine ähnliche Reihenfolge wie die von uns benutzte Methode. *Hissink* benutzt diese Methode allerdings nur zur Charakterisierung der Böden. Versucht man jedoch, damit die benötigten Kalkmengen zu berechnen, so waren diese Kalkmengen viel zu hoch. Ich stimme mit v. 'Sigmond darin überein, dass wir nach *Hissinks* Methode noch keinen gesättigten Boden gefunden haben.

Über Humusböden vermag ich nichts zu sagen, da wir damit keine Erfahrung haben."

Prof. v. 'Sigmund (Budapest) empfiehlt bei der internationalen Umfrage auch die Methode *Bobko-Askinasi* und die Methode *Kelley* in die Untersuchungen einzubeziehen. Er spricht ferner über den Zusammenhang der pH des Bodens mit dem Molekularverhältnis nach *Ganssen*. Er zeigt an 2 Beispielen, dass ein Boden dann alkalisch reagiert, wenn sein Basenverhältnis: $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Basen} = 3 : 1 : > 1$ ist. Zwei Präparate zeigten z.B. folgende Zahlen:

SiO_2	3,6	SiO_2	2,8
Al_2O_3	1,0	Al_2O_3	1,0
CaO	1,0	NaO	1,19
pH (kolorim.)	7,2	pH (kolorim.)	10,5

Auf die hier diskutierten Fragen bezieht sich ferner ein Referat, welches der am persönlichen Erscheinen verhinderte Prof. A. M. Smith (Edinburgh) einsandte; (siehe dieser Teil, Seite 8).

Die Kommission beschliesst die Methoden zur Bestimmung des Sättigungszustandes der Böden zur Nachprüfung zu empfehlen.

Genaue Vorschriften folgen.

Schluss der Vormittagssitzung 12 Uhr 20.



VIERTE SITZUNG:

am 3. April 1926, 14 bis 18 Uhr nachmittags.

Prof. Vesterberg (Stockholm) referiert über seine Untersuchungen bezüglich *Aequivalentgewicht der Humussäuren* wie folgt:

„Dr. Hissink behandelt in Teil A der „Verhandlungen“ dieser Sitzung (S. 203) die Frage des *Aequivalentgewichtes der Humussubstanz*. Er berechnet hier für die Humussubstanz in den von ihm untersuchten Bodenarten Aequivalentgewichte, die zwischen 155—194 liegen und im Mittel 176 ausmachen. Nun könnte man vielleicht geneigt sein, diese Werte als ganz zufällig zu betrachten; aber auch meine Erfahrung spricht dafür, dass die Humussäuren wirkliche Aequivalentgewichte besitzen, die für verschiedene Humussäuren nicht allzu sehr schwanken.“

Schon in den Compt. Rend. der Stockholmer Konferenz i. J. 1910 habe ich Versuche mitgeteilt, das Aequivalentgewicht einer gereinigten Humussäure u. zwar aus einer sogenannten „Schwarzpulvererde“ von der Insel Gotland, (einer Bodenart, die wahrscheinlich als ziemlich reiner Dopplerit bezeichnet werden kann), zu bestimmen. Bei diesen Versuchen, die l. c. S. 214—216 genauer beschrieben sind, und vielleicht als die ersten genauerer Bestimmungen in dieser Richtung anzusehen sind, wurde nach Übersättigen einer Humussäurelösung mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in Gegenwart von BaCl_2 , ein Aequivalent von 140 gefunden. Wahrscheinlich ist dieser Wert ein wenig zu niedrig, weil es kaum möglich ist, die Humussäure völlig von HCl zu befreien. — Nach einer anderen Methode, Zusatz von Bariumazetat in grossem Überschuss zu einer Humussäurelösung, — (man vergleiche hiermit die Methode, die „*hydrolytische Azidität*“ eines Bodens mit Kalziumazetat zu bestimmen!), — wurde ein Aequivalent von 296, also fast genau das Doppelte gefunden. Seiner Zeit habe ich hieraus geschlossen, dass die fragliche Humussäure wenigstens als zweibasisch auf zu fassen sei. Wie man sieht, weichen meine damaligen Resultate nicht allzusehr

von den *Hissink'schen* ab, wobei noch zu bemerken ist, dass *Hissink* das Aequivalentgewicht der Humussubstanz und ich einer gereinigten Humussäure bestimmt habe. In neuester Zeit hat auf meine Veranlassung Herr *Erdtman* im Laboratorium der Stockholmer Hochschule Untersuchungen über die chemische Natur der Humussäuren der Schwalzpulvererde aufgenommen. Es hat sich dabei gezeigt, dass genanntes Material sowohl „gewöhnliche“ alkoholunlösliche Humussäuren, wie alkohollösliche „Hymatomelansäuren“ enthält, u. zwar überwiegen letztere recht bedeutend. Durch Analyse vom Natriumsalz findet *Erdtman* für die Hymatomelansäure aus Schwarzpulvererde ein Aequivalent von 153. — Bei Darstellung von Huminsäuren dürfen dieselben niemals in Wärme getrocknet werden, denn sie sind in freiem Zustande höchst wärmeempfindlich und ändern durch Erhitzung bedeutend ihre Eigenschaften, besonders die Löslichkeit.

Ich finde die hier von mehreren Seiten hervorgehobenen Differenzen zwischen Aziditätsmessungen durch Titrieren, mit Kalkwasser einerseits, mit Natronlauge andererseits aus theoretischen Gründen leicht verständlich. Im ersten Falle bilden sich ja beim Titrieren *lösliche* Salze, (Silikate, Humate u. s. w.), die in der Flüssigkeit stark hydrolysiert sein müssen, so dass ein gewisse pH *früher* erreicht wird, als es der Fall wird, wenn man die Titrierung mit Kalkwasser ausführt. Denn hierbei bilden sich Salze, die im allgemeinen in Wasser praktisch *unlöslich* sind, also fast nicht hydrolysiert werden können, und praktisch kein Alkali in das Wasser abgeben dürften."

Agrogeologe *Treitz* (Budapest) spricht über den *Zusammenhang der Bodenreaktion mit der Bodenklassifikation*.

Er demonstriert die schematische Bodenkarte von Ost-Europa. Die Bodenzonen lassen sich aus Asien zusammenhängend bis an die Karpaten verfolgen. Westlich der Karpaten wandeln sich die Bodenzonen in Bodenregionen um und schmiegen sich an das Relief des Pannonischen Becken an. Es sind vier Regionen klar zu unterscheiden. Mit abnehmender klimatischer Feuchtigkeit reihen sich aneinander:

- I. Region der Nadelwälder;
- II. Region des Buchenwaldes;
- III. Region der gemischten Laubwälder;
- IV. Region der künstlichen Steppe.

Eine grössere klimatische Feuchtigkeit bewirkt eine stärkere Auslaugung, der Basengehalt des Bodens nimmt ab, die ungesättigten kolloiden Bestandteile des Bodens nehmen zu. Dieser Zustand kann durch Bestimmung der Reaktion des Bodens festgestellt werden. Je grösser die Menge der ungesättigten kolloiden Bestandteile im tonigen Teil des Bodens, desto grösser seine Leistungsfähigkeit, desto grösser seine H-Ionenkonzentration.

Es versteht sich von selbst, dass die Messungen auf das ganze Profil, bis zu 200 cm Tiefe ausgeführt werden müssen, da die Reaktion des gepflügten Teiles durch Düngung und Kalkung eine Veränderung erfährt. Die Horizonte B und C bleiben hingegen viele Jahre, (über 100), unverändert.

Die Reaktionszahlen in H-Ionenkonzentration ausgedrückt sind folgende:

Region I: pH : 4½—5 bis 100 cm; dann pH = 5—6.

Region II: von 30—120 cm pH = 5—6; unterhalb 120 cm pH = 6—7.

Region IV: von 30—90 cm pH = 7—8; von 90 cm abwärts pH = 8—9.

Diese Zahlen weisen eine gesetzmässige Änderung auf und stehen im organischen Zusammenhang mit den klimatischen Verhältnissen.

Die Werte der hydrolytischen Azidität, die der Austauschazidität, sowie die des Pufferungsvermögens werden zur Charakterisierung der Untergruppen dienen können.

Der weitere Ausbau dieses Rahmens wird eine sichere Unterlage für die Bodenklassifikation geben.

Zur Besprechung gelangt nun die *Ausführung von Feldversuchungen über die Kalkwirkung im Zusammenhang mit der Bestimmung des Kalkbedarfs im Laboratorium*.

Hierzu geben Dir. Christensen (Lyngby) und Dir. Hudig (Groningen) Erläuterungen an Hand ihrer in den „Verhandlungen Teil A“ bereits gedruckt vorliegenden Untersuchungen. Hudig fährt aus, dass das Titrieren mit Natronlauge *nicht besser* ist, als das mit Kalkwasser, wohl aber *bequemer* und für die Praxis gut geeignet.

Prof. Comber (Leeds) fragt an, ob Hudig mit seiner Methode während der 10 Jahre ihrer Anwendung stets gleichmässig gute Resultate erhalten habe?

Hudig (Groningen) antwortet bejahend.

Bornebusch (Springforbi) teilt folgende Erfahrungen mit. Es wurde in Buchenrohhhumus die Pufferkurve bestimmt. Gefäßversuche mit diesem Rohhumus mit verschiedenen Kalkmengen zeigten nach einigen Monaten Übereinstimmung mit dem nach der Kurve berechneten pH, wenn man sehr feinkörnigen Kalk verwendet hatte. Versuche im Buchenwalde auf demselben Rohhumus zeigten in 2 aufeinander folgenden Jahren, nach einem Jahre sehr genaue Übereinstimmung mit dem nach der Humusmenge berechneten pH; nach 2 Jahren und zweimaligem Bearbeiten erwies sich der Boden gegen die Berechnung als etwas zu sauer (wegen Auswaschung oder Einschlammung).

Es hat sich also bestätigt, dass die Titration mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auch bei Waldböden ein richtiges Resultat gibt und dass das Verfahren besonders bei Feldversuchen zu empfehlen ist, weil es direkt zum Ziele führt.

Dir. *Christensen* (Lyngby) zieht das Titrieren mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jenem mit NaOH vor, gibt aber *Hudig* darin recht, dass in letzter Instanz die Feld-Vegetationsversuche massgebend seien. Wenn *Hudig* mit NaOH Zahlen bekomme, die mit den praktischen Resultaten in Beziehung zu bringen sind, so unterliege es keinem Zweifel, dass sein Verfahren praktischen Wert habe.

Die Methode von *Daikuhara* ergibt nach *Christensen's* Erfahrungen stets zu niedrige Zahlen für das Kalkbedürfniss der Böden.

Prof. *Kappen* (Bonn) führt zur Erklärung der letztangeführten Tatsache an, dass man nach *Daikuhara* nur die Austauschazidität erfasse. Er wirft die Frage auf, wie lange das Kalkwasser auf den Boden einwirken müsse. Er hält mindestens 24 Stunden für notwendig.

Prof. *Lemmermann* (Berlin) schlägt vor, den Boden mit Kalkwasser 3 Tage stehen zu lassen.

Dir. *Hissink* (Groningen) stimmt mit *Lemmermann* in diesem Punkt überein. Er betont besonders, dass die aus der Titration mit Natronlauge berechnete Menge CaO nicht diejenige Kalkmenge angibt, welche der Boden festlegen (adsorbieren) muss, um die

betreffende pH, worauf titriert worden ist, zu erreichen (siehe auch Anlage II). Weiter sei noch bemerkt, dass NaOH auch nicht schneller auf den Boden einwirkt, als Ca(OH)₂.

Dir. *Christensen* (Lyngby) betont, dass man bei der Bestimmung mittels Ca(OH)₂ exakte Werte nur dann erhalten kann, wenn man am Schlusse der Bestimmung Kohlensäure durchleitet; es kann sonst vorkommen, dass selbst nach 3 Tagen das überschüssige Ca(OH)₂ noch nicht ganz durch die Luftsäure zu CaCO₃ verwandelt wurde.

Gehring (Braunschweig) bestätigt dies mit Zitaten aus einer englischen Arbeit von *Fisher*.

Schluss der Nachmittagssitzung 18 Uhr.

* * *

FÜNFTE (SCHLUSS)-SITZUNG:

am 6. April 1926, 12 bis 13 Uhr nachmittags.

Prof. v. 'Sigmond (Budapest) begrüßt den verspätet eingetroffenen Prof. Lipman (New-Brunswick), Präsidenten der Internationalen Gesellschaft für Bodenkunde.

Es werden die folgende Beschlüsse (siehe Seiten 77—85) in deutscher und englischer Sprache verlesen und angenommen; die französische Übersetzung ist von der Hand von M. Brioux (Rouen).

Hissink teilt mit, dass Prof. Zolcinsky aus Lemberg ein Begegnungstelegramm gesendet hat. Ferner, dass die Herren Vicepräsidenten Prof. Wiegner (Zürich) und Dr. Aarnio (Helsinki), dann die Sekretäre Prof. Saidel (Bucuresti) und Prof. Ballenegger (Budapest), ihr Fernbleiben schriftlich entschuldigt haben.

Hierauf schliesst Präsident Prof. v. 'Sigmond (Budapest) die Verhandlungssitzungen der Kommission um 13 Uhr nachmittags.

ZUR BESTIMMUNG UND BEURTEILUNG DER BODENAZIDITÄT.

*Vorschläge der II. Kommission (für die chemische Bodenanalyse)
der Intern. Bodenkundl. Gesellschaft auf der Sitzung in
Groningen vom 2.—6. April 1926.*

I. Vorbereitung der Probe:

Es wird empfohlen: den Boden im lufttrockenen Zustande möglichst bald nach der Probenahme zu untersuchen.

Auf diesen Punkt ist besonders bei der Untersuchung der Pufferwirkung zu achten.

Weitere Untersuchungen über den Einfluss der Austrocknung und des Feinheitsgrades des Bodens sind erwünscht.

II. Die Bestimmungsmethoden.

A. Die Bestimmung des Reaktionszustandes von Mineralböden:

Es wird vorgeschlagen für die Untersuchung der Mineralböden stets nach Möglichkeit folgende Bestimmungen auszuführen.

1. Bestimmung der pH-Zahl, (in erster Linie in wässriger- und möglichst auch in KCl-Aufschlämmung);
2. Bestimmung der hydrolytischen Azidität;
3. Bestimmung der Austauschazidität;
4. Bestimmung des Pufferungsvermögens;
5. Bestimmung des austauschbaren Kalkes (bei Böden mit höherem Humusgehalt).

B. Bestimmung des Kalkbedürfnisses des Bodens.

Es wird empfohlen, neben dem Verfahren von Daikuhara die Pufferwirkung des Bodens gegenüber Basen und Säuren zur Bestimmung des Kalkbedürfnisses in den Vordergrund zu stellen.

III. Ausführung der Bestimmungsmethoden.

- a. Es wird empfohlen: bei wissenschaftlichen Untersuchungen stets die elektrometrische Bestimmung der pH-Zahl (wo

möglich mit der Chinhydron-Elektrode) vorzunehmen. Die Bestimmung ist in einer Aufschlammung (nicht Filtrat) des Bodens mit H_2O bzw. in $n\text{ KCl}$ -Lösung vorzunehmen.

Verhältnis von Boden : Flüssigkeit vorläufig 1 : 2,5.

Das verwendete destillierte H_2O soll die Kohlensäuretension der Außenluft haben.

b. Die hydrolytische Azidität und die Austauschazidität ist im Filtrat der Ausschüttelung des Bodens mit $n\text{ KCl}$ bzw. $n\text{ Na-Azetat}$ sowie möglichst auch $n\text{ Ca-Azetat}$ vorzunehmen.

Indikator: Phenolphthalein.

Verhältnis von Boden : Flüssigkeit = 100 : 250.

Schütteldauer 1 Stunde. Die verbrauchten cc n/10 NaOH sind für 125 cc Filtrat anzugeben.

Anmerkung: Es wird empfohlen, die Art der Bestimmungsmethode in allen Veröffentlichungen über Bodenazidität genau anzugeben. Wenn nichts weiter angegeben ist, gilt die pH-Zahl als diejenige der wässrigen Aufschlammung.

IV. Prüfung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Sättigungszustandes des Bodens.

Es wird empfohlen zu diesen Bestimmungen anzuwenden:

A. Für die Bestimmung der austauschbaren Basen („S“)

1. Die Methode von Hissink;
2. Die vereinfachten Methoden von Gedroiz, und zwar die mit $n\text{ NH}_4\text{ Cl}$ und die mit 0,05 $n\text{ H Cl}$;
3. Die Methode von Kelley.

B. Für die Bestimmung des Sättigungsgrades („V“)

1. Die Methode von Hissink;
2. Die direkte konduktometrische Titration;
3. Die Methode Bobko-Askinasi mit $BaCl_2$;
4. Die Methode von Gehring-Peggau-Wehrmann.

V. Prüfung der Laboratoriumsmethoden für Bestimmung des Kalkbedürfnisses von Mineralböden im Vergleich zu mehrjährigen Feldversuchen.

Es wird empfohlen, in den verschiedenen Ländern möglichst viele Feldversuche nach folgendem Plan auszuführen:

a. Ohne Kalk

b. Kalkmenge $\frac{1}{3}$
 c. " $\frac{2}{3}$
 d. " $\frac{3}{3}$
 e. " $\frac{4}{3}$

von jener Kalkmenge, die nötig ist, die Reaktionszahl des betreffenden Bodens auf pH = 7.0 zu bringen.

Als Grundlage der Berechnung dieser Kalkmenge durch Laboratoriumsversuche soll die direkte Bestimmung des Puffungsvermögens nach der Methode *Jensen—Christensen* benutzt werden. (Int. Mtl. f. Bodenkunde XIV, 1924, pag. 112). Es ist erwünscht auch die anderen Methoden zur Ermittlung des Kalkzustandes heranzuziehen.

Hinsichtlich technischer Ausführung der Feldversuche wird auf die Abhandlung von *Jensen—Christensen*: "On the quantitative determination of the lime requirement of the Soil" (Verhandl. d. II. Kommiss. d. Int. Bodenk. Gesellsch. in Groningen 1926, Teil A, S. 113—114) verwiesen.

Als Grunddüngung ist anzuwenden:

N in Form von $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$;

P_2O_5 in Form von Superphosphat;

K_2O in Form von 40 % Kalisalz und zwar in feldmässigen, aber nicht zu grossen Gaben.

THE STUDY AND DETERMINATION OF SOIL ACIDITY.

Proposals of 2nd Comm. (Soil Chemistry) of the International Society of Soil Science, Groningen 2—6 April 1926.

1. *Preparation of the Sample.*

It is recommended that the soil be air-dried and examined as soon as possible after taking the sample.

This is particularly important when buffer action is to be examined.

Further investigations on the influence of air drying and the degree of fineness of the soil are desirable.

2. *Experimental Determinations:*

A. *The Determination of the Reaction of Mineral Soils.*

It is proposed that for the investigation of mineral soils the following determinations shall be made as far as possible.

1. Determination of pH (in aqueous suspension and when possible also in KCl suspension);
2. Determination of Hydrolytic Acidity;
3. " " Exchange Acidity;
4. " " Buffer action;
5. " " Exchangeable Ca (in soils with high humus content).

B. *Determination of Lime Requirement.*

It is recommended that in Lime requirement investigations special attention should be given to the buffering of the soil against alkalies and acids in addition to the use of *Daikuhara's* method.

3. *Details of Experimental Methods.*

- a. It is recommended that the pH of the soil should always

be determined electrometrically and that where possible the Quinhydrone Electrode should be used. The determination should be carried out in an aqueous or N KCl suspension — not in the filtrate.

Soil : Liquid = 1 : 2.5 (tentatively).

With regard to CO₂ content, the water used shall be in equilibrium with the external air.

b. The exchange acidity and hydrolytic acidity are determined in the extract made with N KCl, or with N Na-Acetate and where possible also with N Ca-Acetate.

Indicator — Phenolphthalein.

Soil : Liquid = 100 : 250.

Shaking — 1 hour.

The titre recorded shall be the no. cc of N/10 NaOH required by 125 cm³ of the filtrate.

N.B. It is recommended that in all publications on soil acidity exact details of the methods used shall be given. In the absence of any statement to the contrary the pH value shall refer to that of the aqueous suspension.

4. Examination of different methods of determining the state of saturation.

It is recommended that the following methods should be tested.

A. *For the determination of Exchangeable bases ("S").*

1. *Hissink's method.*
2. The simplified methods of Gedroiz (i. e. with n NH₄Cl and with 0.05 n HCl).

3. *Kelley's method.*

B. *For the determination of the Saturation Value ("V").*

1. *Hissink's method.*
2. Direct Conductometric titration.
3. The Bobko-Askinasi method, using BaCl₂.
4. The method of Gehring, Peggau and Wehrmann.

5. Examination of Laboratory methods for the Determination of the Lime Requirement of Mineral Soils in conjunction with field experiments of several years' duration.

It is recommended that as many field experiments as possible should be carried out in different countries on the following plan:

- a. No lime
- b. Lime = $\frac{1}{3}$
- c. „ = $\frac{2}{3}$
- d. „ = $\frac{3}{3}$
- e. „ = $\frac{4}{3}$

of the lime required to bring the pH of
the soil to 7.

The lime required shall be calculated on the basis of the buffering power of the soil as determined by the method of *Jensen-Christensen* (Int. Mitt. f. Bodenkunde XIV (1924) p. 112).

In addition it is also desirable that other methods of Lime Requirement determination should be studied in conjunction with these experiments.

With regard to the technical details of these experiments reference should be made to the paper by *Christensen-Jensen* "On the quantitative determination of the Lime requirement of the Soil (Trans. Second Commission International Society of Soil Science, Groningen 1926, Volume A, p. 113—114).

Basal Manuring.

N as $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$,
 P_2O_5 as Superphosphate,
 K_2O as 40 % Potash Manure Salts in amounts based on those used in practice, but not too large.

SUR LA DÉTERMINATION ET L'ÉTUDE CRITIQUE DE L'ACIDITÉ DU SOL.

Propositions de la 2ème Commission (pour l'analyse chimique du sol) de l'Association Internationale de la Science du Sol, à la session de Groningue (2—6 Avril 1926).

I. *Préparation des échantillons.*

Il est recommandé: d'étudier le sol à l'état sec (dessication à l'air) et le plus tôt possible après la prise d'échantillon.

Ce point est particulièrement important, pour l'étude du pouvoir tampon.

D'autres recherches, sur l'influence de la dessication et du degré de finesse, seraient désirables.

II. *Les méthodes de détermination.*

A. *Détermination de la réaction des sols minéraux.*

On propose d'effectuer, autant que possible, les déterminations suivantes, pour l'étude des sols minéraux:

1. Détermination du pH (d'abord en suspension aqueuse et, autant que possible aussi, en suspension dans KCl).
2. Détermination de l'acidité hydrolytique.
3. Détermination de l'acidité d'échange.
4. Détermination du pouvoir tampon.
5. Détermination de la chaux échangeable (pour les sols à teneurs élevées en humus).

B. *Détermination du besoin en chaux des sols.*

Il est recommandé, d'établir en premier lieu, (concurrentement avec la méthode *Daikuhara*) le pouvoir tampon des sols vis-à-vis des bases et des acides, pour la détermination du besoin en chaux.

III. *Application des méthodes de détermination.*

- a. Il est recommandé: pour les recherches scientifiques,

d'employer toujours la méthode électrométrique, pour la détermination du pH (de préférence avec l'électrode à quinhydrone). La détermination se fait sur une suspension (et non un filtrat) de sol dans l'eau, ou dans une solution normale de KCl.

Rapport sol : solution, provisoirement: 1/2,5.

L'eau distillée utilisée doit avoir la tension d'acide carbonique de l'air ambiant.

b. L'acidité hydrolytique et l'acidité d'échange, se dosent dans le filtrat d'une suspension de terre préalablement agitée avec KCl normal, acétate de Na normal, et autant que possible aussi, acétate de Ca normal.

Indicateur: Phénolphthaleine.

Rapport sol : solution = 100 : 250.

Durée d'agitation: une heure.

On titre par NaOH déci-normal, sur 125 cc. de filtrat.

Remarque: Il est recommandé, dans toutes les publications sur l'acidité du sol, de spécifier le mode de détermination employé. Quand celui-ci n'est pas donné, le pH sera compté comme ayant été déterminé sur une suspension aqueuse.

IV. Examen des différentes méthodes employées pour la détermination de l'état de saturation du sol.

Il est recommandé d'utiliser, pour ces déterminations:

A. Pour la détermination des bases échangeables („S”)

1. La méthode *Hissink*.
2. Les méthodes simplifiées de *Gedroiz* (Notamment: la méthode au NH₄Cl normal et celle à HCl 0,05 normal).
3. La méthode de *Kelley*.

B. Pour la détermination du degré de saturation („V”)

1. La méthode *Hissink*.
2. La titration directe électrométrique.
3. La méthode *Bobko-Askinasi* au BaCl₂.
4. La méthode *Gehring-Peggau-Wehrmann*.

V. Examen des méthodes de laboratoire pour la détermination du besoin en chaux des sols minéraux, en comparaison avec des essais en plein champ, sur plusieurs années.

Il est recommandé de conduire, d'après le plan suivant, des recherches en plein champ (aussi nombreuses que possible) dans des terres variées;

- a. Sans chaux.
- b. Quantité de chaux = $\frac{1}{3}$
- c. Quantité de chaux = $\frac{2}{3}$
- d. Quantité de chaux = $\frac{3}{3}$
- e. Quantité de chaux = $\frac{4}{3}$

de la quantité de chaux nécessaire dans chaque cas,
pour atteindre pH = 7,0.

Comme base d'évaluation de cette dose de chaux (au laboratoire) employer la détermination du pouvoir tampon, d'après la méthode *Jensen-Christensen*. (Int. Mtl. f. Bodenkunde XIV (1924) page 112). On souhaite également, de voir mettre au point, les autres méthodes de dosage du besoin en chaux.

En ce qui concerne la conduite technique des recherches en plein champ, on se reportera à la publication de *Christensen-Jensen*: „Sur la détermination quantitative du besoin en chaux du sol” (Comptes Rendus de la 2ème Commission de l'Association Internationale de la Science du Sol à Groningue 1926, Volume A, pages 113—114).

Comme fumure de base, employer:

Azote sous forme de sulfate d'ammoniaque;
Acide Phosphorique sous forme de superphosphate;
Potasse sous forme de sel de potasse à 40 %;
et cela, en quantités culturales, mais pas à trop fortes doses.



Dienstag, den 6. April, 3 Uhr nachmittags.

Tuesday, April 6th, 3 p.m.

Mardi, le 6 Avril, 3 heures après midi.

OFFIZIELLE SCHLUSSSITZUNG
IM UNIVERSITÄTSGEBÄUDE.

OFFICIAL CLOSE OF THE MEETING IN THE
UNIVERSITY BUILDING.

SÉANCE DE CLÔTURE OFFICIELLE
À L'UNIVERSITÉ.

La séance de clôture est tenue dans la „Engelsche Zaal” de l'Université. Parmi les invités il y avait les personnes suivantes qui y assistaient:

le Dr. *A. J. Swaving*, représentant du Ministre de l'Intérieur et de l'Agriculture,

M.M. Jhr. Mr. Dr. *E. Tjarda van Starkenborgh Stachouwer* et Mr. *B. ten Bruggen Cate*, représentants le Collège des Curateurs de l'Université,

le Prof. Dr. *J. A. Barrau*, Recteur Magnifique,

M. Jhr. Mr. Dr. *L. H. N. Bosch Ridder van Rosenthal*, Bourgmestre de Groningue,

M.M. *J. Bs. Westerdijk* et le } représentants la Société Dr. *G. Minderhoud* } d'Agriculture de Groningue, et plusieurs dames des membres.

Les discours suivants ont été prononcés.

Le Prof. Dr. *J. A. Barrau*, Recteur Magnifique de l'Université:

Mesdames et Messieurs,

L'Université de Groningue apprécie comme un grand honneur

que la deuxième Commission de l'Association Internationale de la Science du Sol a bien voulu tenir une de ses séances dans l'Université.

Nous y voyons plus qu'une simple visite, nous voulons y voir un geste sympathique symbolisant l'idée que la science pedologique, que votre Association cultive avec tant d'enthousiasme et tant de succès, rentre par sa nature même dans le cadre de l'Université.

Il est bien vrai qu'elle ne figure pas dans le programme officiel de nos cours, quoique nous enseignons les branches générales, physique, chimie, biologie, dont elle est l'application et la synthèse. Mais il est vrai aussi que l'initiative de personnes éclairées dans la province de Groningue a suppléé depuis quelques années à ce qui leur semblait un défaut en instituant des cours sur les sujets les plus divers du domaine de l'agriculture, ainsi la science du sol a été enseigné plus d'une fois par des maîtres comme *Hissink* et *Maschhaupt*.

Je vous rappelle cette circonstance pour que vous vous sentiez mieux comme chez vous ici et je vous souhaite les bienvenus dans notre Université.

Le Prof. Dr. *Alexius A. J. von 'Sigmund*, Budapest, Président de la deuxième Commission:

Monsieur le Recteur Magnifique,
Mesdames et Messieurs,

J'ai l'honneur de remercier vivement au nom de la Deuxième Commission Internationale sur l'étude chimique du Sol l'hospitalité très cordiale de la part du Curatorium de l'Université de Groningue, qui nous a favorisé en nous donnant la permission de tenir notre séance de clôture officielle dans le domicile sacré de l'*Alma Mater*. Et il nous est bien précieux, Monsieur le Recteur de l'Université, cet accueil hospitalier et collégial, dont nous étions les heureux participants tout à l'heure.

Ensuite il me sera permis en premier lieu de vous saluer Mr. le Dr. *A. J. Swaving*, Directeur-Général de l'Agriculture, qui représente ici Son Excellence, le Ministre de l'Intérieur et de l'Agriculture pour la Hollande. Je me permets également de saluer ici nos Collègues Néerlandais, ensuite les Authorités de la

Province et de la Ville même de Groningue, ainsi que les délégués de la Société d'Agriculture de Groningue et les autres hôtes respectables de notre séance solennelle de clôture. Mesdames, messieurs, je vous assure que votre présence augmente la solemnité de cette séance de clôture.

Permettez moi, mesdames et messieurs, que j'accentue tout spécialement cette réception collégiale de la part de l'Université comme un vrai symbole de l'entrée de l'Agronomie dans le cercle exclusive des Sciences pures et indépendantes. Car justement les travaux des Conférences Internationales d'Agrogéologie ou Pédologie, ainsi que les travaux scientifiques de la Deuxième Commission Internationale avaient donné une direction nouvelle aux savants de la discipline de l'Agronomie. Avant quelques dixaines d'années la plupart des savants d'agronomie traitaient la question comme une discipline purement pratique. On cherchait simplement les matières nutritives des plantes dans le sol, la solubilité et l'assimilabilité de ces matières; les propriétés physiques et la composition méchanique du sol, les bactéries du sol et leur rôle dans la nutration des plantes; les colloïdes du sol et leur importance pour l'agronomie pratique: en un mot on avait appliqué simplement les différentes disciplines scientifiques pour l'agronomie pratique. Mais une science pure, dont le but absolu représente l'étude scientifique du sol-même, comme un produit naturel de la partie superficielle de la croute fixe de notre globe manquait presque entièrement. Quoique *Fallou* dans son chef d'oeuvre „Pedologie und allgemeine und besondere Bodenkunde” en 1862 avait déjà essayé de faire une Science indépendante du Sol, quoique *Dokutschajew* et ses élèves en Russie et *Hilgard* en Amérique avaient trouvé les intimes relations entre le sol et le climat, et comme notre feu vétéran Dr. *Emil Ramann* démontre déjà en 1905 bien justement dans son livre: „Bodenkunde” que la pédologie est la science qui traite la genèse, les propriétés et les transformations du sol-même sans aucune dépendance avec les disciplines pratiques. C'était bien la Première Conférence Agrogéologique en 1909 à Budapest et les Conférences Internationales suivantes avaient effectués, que les savants de différents pays se sont réunis pour développer une Science indépendante du Sol. Nos séances actuelles bien instructives de la Deuxième Commission Internationale avaient certainement documenté, que cette co-opération internationale scientifique mérite l'accueil collégial

des Sciences indépendantes représentées par l'Université, et nous pourrons espérer, que désormais la Science du sol rentrera toujours de plus en plus dans les rayons de la vie scientifique, sans négliger d'autrepart les relations pratiques notamment l'application des résultats scientifiques à l'agriculture même, comme une Technologie de la Science du Sol.

Enfin je salue de nouveau tous les membres de la Commission et de l'Association Internationale de la Science du Sol, qui participaient si intensivement à nos séances et à nos discussions, et tout spécialement Monsieur le Prof. Dr. *Lipman*, le président de la Société, ainsi que notre membre d'honneur Monsieur le Prof. *Glinka*, de Leningrad, représentant de l'Académie russe des Sciences et j'ouvre la séance de clôture officielle.

Ladies and Gentlemen,

I take the pleasure to open officially our concluding session, the balance of our treatises, and the series of very important conclusions of our actual meeting. I am sure, that each member of our meeting has the feeling, that this assembly of scientists of the different countries was not fruitless for our future studies in Soil Science and for the Science itself. And I am particularly glad to state, that the representatives of english scientists have contributed so intensively with considerable material of discussion, and they shall intensively secure our future meeting at the next International Congress et Washington D.C.

Meine Damen und Herren!

Es freut mich sehr Ihnen mitteilen zu können, dass an unseren Sitzungen hier teilgenommen haben: Vertreter von Deutschland, England, Dänemark, Vereinigte Staaten von Amerika, Holland, Italien, Norwegen, Polen, Russland, Schweden, Tschechoslovakie, Ungarn, Schweiz und Japan. Es ist mir besonders angenehm hier wieder so viele Kollegen aus Deutschland begrüssen zu können. Ohne die Teilnahme Deutschlands an der wissenschaftlichen Arbeit auf unserem Gebiete, wie auch im allgemeinen auf dem Gebiete von Wissenschaft, wäre unsere Tätigkeit zum mindesten lückenhaft.

Und hiermit eröffne ich die offizielle Schlusssitzung.

Monsieur le Dr. *A. J. Swaving*, représentant du Ministre de l'Intérieur et de l'Agriculture:

Messieurs, permettez moi tout d'abord de remercier M. le professeur Dr. *von 'Sigmond* des paroles obligeantes qu'il a bien voulu adresser au délégué du Ministre.

Monsieur le président et MM. les membres de la deuxième Commission:

Monsieur le Ministre de l'Intérieur et de l'Agriculture m'a chargé de vous exprimer ses profond regrets de ne pas pouvoir se rendre à l'aimable invitation pour assister à la réunion d'aujourd'hui.

Son Excellence me prie de vous traduire le vif intérêt qu'elle porte à l'oeuvre de l'Association Internationale de la Science du Sol, dont vous faites partie.

En effet, la jeune association qui a pour but de promouvoir et d'encourager toutes les connaissances se rattachant à la science du sol, est une organisation d'une importance très considérable parce qu'elle sert les intérêts de l'agriculture, ce qui signifie un intérêt universel.

Or, la marche de l'analyse du sol, comme elle a été édictée par les travaux classiques de *Fresenius*, *Wolff*, *Müntz*, *Grandeau* et autres a été plus ou moins abandonnée.

L'examen du sol, son étude chimique et physique se repose sur de nouvelles bases scientifiques; il est conduit sur d'autres lignes.

L'analyse du sol est devenue une science spéciale; dans presque tous les pays du monde on trouve ses disciples, proclamant sa valeur.

En Hollande, dans cette ville même nous allons inaugurer un institut officiel et spécial pour l'étude de l'analyse du sol, sous la direction de M. le Dr. *Hissink*, votre infatigable secrétaire général, qui s'est déjà distingué maintes fois en la matière par les résultats de ses savantes recherches.

Je me plaît, messieurs, de rendre hommage aux savants, membres de votre organisation, qui ont prêté leurs lumières à la nouvelle science et qui ont déjà développé par leur travail incessant, l'étude de l'appréciation du sol.

Un grand savant français, M. *Arago*, disait que la vie d'un homme de science peut se résumer en trois mots: découvrir.

connaître, publier. Au prochain congrès pédologique vous allez échanger vos idées, vous allez communiquer vos observations et les résultats de votre travail ardu, afin qu'ils soient vulgarisés au profit de l'agriculture.

Les hommes scientifiques et les hommes de pratique s'intéressent vivement de deux questions dont vous vous êtes occupées, en faisant le travail préparatoire pour la prochaine manifestation à Washington. Je veux dire: l'acidité du sol et l'adsorption du sol.

L'étude approfondie dont ces questions ont été l'objet, fait preuve du degré de développement que la jeune science du sol a déjà acquis et elle donne des garanties que dans l'avenir, encore d'autres résultats seront obtenus qui seront d'une haute importance pour l'amélioration et la productivité du sol arable.

Je termine, messieurs, en faisant les meilleurs voeux pour la bonne réussite de votre oeuvre; qu'elle soit couronnée du succès qu'elle mérite par le but qu'elle poursuit.

Prof. Dr. O. Lemmermann:

Meine Damen und Herren!

Die II. Kommission der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft, die hier in Groningen zusammengetreten ist, hat heute ihre Beratungen beendet. Sie hat mich beauftragt, die Beschlüsse, die sie gefasst hat, an dieser Stelle offiziell bekannt zu geben.

Bevor ich das tue, möchte ich mir erlauben, einige einleitende Worte zu sagen, um denjenigen Anwesenden, die unserem Arbeitsgebiet fremd gegenüber stehen, kurz die Probleme zu erläutern, um die es sich handelt, und um ihnen die Ziele zu zeigen, denen wir nachstreben.

Wenn man einem Boden möglichst hohe Ernten abgewinnen will, dann ist es nötig, dass man alle diejenigen Faktoren kennt und bei der Bewirtschaftung des Bodens berücksichtigt, die von Einfluss sind auf das Wachstum der Pflanzen. Sei es im günstigen Sinne oder im ungünstigen.

So muss man einmal dafür sorgen, dass den Pflanzen, während ihrer Vegetationszeit stets die Elemente, die sie zu ihrer

Ernährung brauchen, in ausreichender Menge und in geeigneter Form zur Verfügung stehen.

Diese Forderung können wir heute verhältnismässig leicht erfüllen, seitdem wir das Wesen der Pflanzenernährung erforscht haben und seitdem wir über die sogenannten künstlichen Düngemittel verfügen. Aber es ist wohl angezeigt, wenn ich an dieser Stelle daran erinnere, dass diese unsere Kenntnisse noch verhältnismässig jung und noch keineswegs vollständig abgeschlossen sind.

Jahrhunderte lang — bis um die Mitte des vorigen Jahrhunderts — hatte man hinsichtlich der Ernährung der Pflanzen unklare und falsche Anschauungen. Und die Folge davon war, dass auch der Landwirt jener Zeit gar nicht in der Lage war, seine Pflanzen richtig und rationell zu düngen. Und das hatte wieder zur Folge, dass man dem Boden damals nur Erträge abzugegnen vermochte, die man heute als sehr niedrig ansprechen würde. Es war daher eine Kulturtat ersten Ranges, als es der Wissenschaft um die Mitte des vorigen Jahrhunderts gelang, das Wesen der Pflanzenernährung aufzuklären und als die Technik daraufhin der Landwirtschaft die praktisch nötigen Nährstoffe in Form der künstlichen Düngemittel zur Verfügung stellte. Die künstlichen Düngemittel waren gleichsam das Instrument, mit dessen Hilfe man die Lehren der Wissenschaft auf die Praxis übertragen konnte.

Jetzt war der Landwirt zum ersten Male in der Lage, wirklich richtig und rationell zu düngen und die Folge davon war, dass die Ernten in einer Weise stiegen, die man bis dahin für unmöglich gehalten hatte.

Und es mag uns ein gewisser Trost sein, dass diese Entwicklung noch keineswegs abgeschlossen ist, und dass die Ernten auch noch weiter ansteigen werden, je mehr die Anwendung der künstlichen Düngemittel in immer weitere Kreise dringt.

Ich nannte die Erkenntnis der Pflanzenernährung eine Kulturtat ersten Ranges. Und ich glaube mit Recht. Denn sie ist es nicht nur für die Landwirtschaft, sondern auch für die gesamte Volkswirtschaft von grösster Bedeutung. Einmal weil es auf diese Weise möglich geworden ist, die Ernährung der Menschheit sicherer zu gestalten und weil man seit dieser Erkenntnis vielmehr Menschen auf der Flacheneinheit eines Landes ernähren kann. Denn es lässt sich nachweisen, dass

selbst in dichtbevölkerten Ländern die Ernten stärker ansteigen als die Zunahme der Bevölkerung. Zweitens deshalb, weil es auf diese Weise möglich geworden ist, mit Hilfe der künstlichen Düngemittel grosse Flächen von sogenannten Oedland (Moor, Heide) in fruchtbare Kulturland umzuwandeln. Holland bietet ja dafür ein klassisches Beispiel, wie wir das gestern auf unserem Ausfluge gesehen haben.

Wir können deshalb wohl mit Recht den Satz aufstellen:

Eine bessere Pflanzenernährung bedeutet zugleich eine Verbesserung der Volksernährung.

Aber je intensiver man sich mit den Gesetzen des Pflanzenlebens beschäftigte und je mehr man den Faktoren nachspürte, die von Einfluss auf das Pflanzenwachstum sind, umso mehr erkannte man, dass der Faktor Düngung doch nur einer von den vielen Faktoren ist, die für die Entwicklung der Pflanzen von Bedeutung sind.

Denn die Entwicklung der Pflanzen wird weiterhin massgebend beeinflusst durch ihre gesamte Umwelt. Und so auch ganz besonders von den physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften des Bodens.

Das heisst also: man wird von einer Düngung, selbst wenn sie der Menge und Form nach vollkommen richtig dem Dünungszustand eines Bodens und dem Düngungsbedürfnis der Pflanzen angepasst ist, immer nur dann einen vollen Erfolg erwarten können, wenn man weiter dafür sorgt, dass sich auch der Boden in einem guten Kulturzustand befindet.

Das ist von ganz besonderer Bedeutung und daraus folgt, dass wir uns nicht nur ständig über den Dünungszustand unserer Böden unterrichten müssen, sondern dass wir auch weiter darauf achtgeben müssen, dass der Boden keine Eigenschaften annimmt, die für das Pflanzenwachstum nachteilig sind.

Wir müssen unserem Boden gleichsam wie ein Arzt gegenüberstehen und ihm überwachen, dass er stets gesund bleibt und keine ungünstigen Eigenschaften annimmt.

Solche ungünstigen Eigenschaften kann aber ein Boden besonders dann leicht annehmen, wenn sich sein Reaktionszustand, bezw. sein Kalkzustand in bestimmter Weise ändert. Wenn z. B. der Kalkgehalt der Mineralböden unter eine gewisse Grenze sinkt, so werden die für den Fruchtbarkeitszustand eines Bodens so wichtigen Zeolithe in ungünstiger Weise ver-

ändert und der Boden nimmt Eigenschaften an, die man mit dem Namen „Bodenazidität“ zu bezeichnen pflegt.

Ein solcher abnormaler Zustand des Bodens wirkt sich aber nach verschiedener Richtung hin schädigend aus.

Er kann sowohl direkt wie auch indirekt von Nachteil sein für die Kulturpflanzen. Indirekt insofern, als einmal das Bakterienleben des Bodens geschädigt und ferner die physikalische Beschaffenheit des Bodens verschlechtert wird. Und die Folge davon ist natürlich, dass mit dem schlechten „Gesundheitszustand“ des Bodens (wenn ich einmal diesen Ausdruck gebrauchen darf) auch sein Fruchtbarkeitszustand schlechter wird. Leider gibt es schon eine erhebliche Zahl solcher „kranker“ Böden.

Es ist aber ein Trost, dass es der Wissenschaft gelungen ist, Methoden ausfindig zu machen, die es ermöglichen, diesen Krankheitszustand eines Bodens zu erkennen und zu beseitigen.

Es kann daher der praktischen Landwirtschaft nur dringend angeraten werden, sich diese Kenntnisse der Wissenschaft zu Nutze zu machen und ihre Böden auf ihren Reaktionszustand bzw. ihren Kalkzustand untersuchen zu lassen.

Die ausserordentliche grosse Bedeutung, welche diese Frage der Bodenazidität für die Böden aller Länder besitzt, hat nun die Internationale Bodenkundliche Gesellschaft veranlasst, hier in Groningen eine Aussprache der Sachverständigen über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Bodenazidität und ihre Beseitigung herbeizuführen.

Die damit beauftragte Kommission ist zu folgenden Beschlüssen gelangt, die hierdurch bekannt gegeben werden.

(Folgt Vorlesung der Beschlüsse, siehe Seite 77).

Mögen unsere Arbeiten von segensreichen Folgen nicht nur für die Erweiterung unserer wissenschaftlichen Erkenntnis werden, sondern auch reichen Nutzen für die Praxis tragen.

Aber ich will auch an dieser Stelle eine Mahnung an die Praxis richten. Die genaue Bestimmung der Bodenazidität einerseits, die richtige Art ihrer Beseitigung andererseits sind so schwierig, dass nur dringend zu raten ist, dass die Untersuchung der Böden nur von wirklich Sachverständigen vorgenommen wird.

Prof. Dr. Norman M. Comber:

Ladies and Gentlemen,

On behalf of the English speaking members, I should like to express our great appreciation of the opportunity of being present at this meeting of the Second Commission.

So far as our technical discussions are concerned we have succeeded in formulating certain conclusions which Professor *Lemmermann* has just read, particularly with regard to experimental methods, which will make co-operative work, and the comparison of results obtained in different laboratories, very much easier, than it has been hitherto.

With regard to the more theoretical discussions I do not think it is possible on the last day of the meetings adequately to convey a proper impression. There has been considerable difference of opinion, there have been so many points of view put forward, that I think it behoves us all to take a little time to think things over before we attempt to reassert our views. One thing, however, is quite clear, that the study of Soil Acidity is making far greater demands upon Chemical Research than anybody would ever have thought possible a quarter of a century ago.

While we are making considerable headway with regard to our methods of examining soils, and with regard to the interpretation of our results for practical agricultural purposes, I think we ought always to keep in mind that the one initial and almost insuperable difficulty in dealing with the interpretation of laboratory results remains almost as great as ever. I refer to the difficulty of sampling soils. It is now comparatively easy for us to take a thoroughly mixed sample, to divide it into a number of different portions for dispatch to various laboratories, and to get reasonably similar results from those different laboratories, but I should very much like to know what would happen if we could meet together and selecting some appropriate field, each sample it in turn, and in his own way, and proceed to examine his own sample in the laboratory. I am inclined to think that there would be some enormous differences in the results obtained.

I am bound on this occasion to make reference to the extremely interesting excursion of yesterday. During that excursion we saw two quite different types of land reclama-

tion, each of which has been going on for many centuries. This was very interesting from a technical point of view, and from a general and human point of view it was very inspiring to see work still going on in pursuance of a policy formulated so many years ago. The land reclamation work in Holland is certainly a wonderful monument of human patience and persistence.

I wish therefore to express our great appreciation of the work which has been accomplished during these meetings, and all the exceptional hospitality which we have received in this country.

Dr. D. J. Hissink:

Dames en Heeren,

In de eerste plaats stel ik er prijs op, hier *persoonlijk* nog een woord van dank te richten tot allen, die — op welke wijze dan ook — tot het welslagen van de Groninger Vergadering van de tweede Commissie van de Internationale Bodemkundige Vereeniging hebben medegewerkt. Namen zal ik hier niet noemen. Ik wil echter een *uitzondering* maken voor mijn Instituut en in het bizonder mijn dank betuigen aan Dr. *Jac. van der Spek* voor zijne medewerking.

Mesdames et Messieurs,

Ensuite il me sera permis de souligner, très brièvement, les avantages des réunions internationales comme celle-ci.

En premier lieu je vois dans ces réunions un avantage d'un caractère général, c'est à dire qu'elles fournissent aux savants de tous les pays l'occasion de se rencontrer, de se connaître, de s'apprécier et enfin de s'aimer. Il me semble, comme suite à ceci, que ces réunions internationales peuvent contribuer à la formation d'une conscience universelle et à la propagation des idées qui doivent assurer la paix entre tous les peuples.

J'espère que — sous ce rapport — l'Assemblée de Groningue pourra être considérée comme ayant réussie.

Ladies and Gentlemen,

In addition to these advantages of a more general nature,

international gatherings are also undoubtedly useful from a scientific point of view.

We cannot consider the domain of Soil Science without being struck by the vast number of facts that are being collected at the various Institutes and Laboratories all over the world.

But, the mere collection of facts, without the guidance of theory, is of no use; the endless number of facts and combinations of facts are merely a confused and confusing chaos, and only those facts are of moment at any given time, which can be regarded in the light of some theory.

In saying this I am well aware that theories are only make-shifts, which come and shall vanish away. For we know in part and when that which is perfect is come, then that which is in part, shall be done away.

But — knowing this — it will be wise not to set too much value upon any one theory, but to endeavour to find the points of contact between alternative theories. For this purpose, meetings such as ours are very useful and I am convinced that, in this direction, too, we may regard our Groninger meeting as a success.

Meine sehr verehrten Damen und Herren!

Ich möchte noch auf einen dritten Vorteil unserer Internationalen Zusammenkunft hinweisen, nämlich auf den, dass die Welt einer Organisation der wissenschaftlichen Bodenuntersuchungen dringend bedarf. Ich weiss, dass dasjenige, was ein Institut leisten wird, in erster Linie von der Tätigkeit der leitenden Persönlichkeiten abhängt, aber es steht doch auch zweifellos fest, dass durch eine zweckmässige Organisation noch weit grösseres und nutzbringendes geleistet werden kann. So muss es dann auch u.a. mit zu den Aufgaben der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft gehören, das Studium der zahllosen bodenkundlichen Fragen soweit als möglich systematisch zu organisieren, und das Zusammenarbeiten der Institute auf der ganzen Welt auf diesem Gebiete zu fordern.

Zu diesem Zwecke ist unsere Gesellschaft in 6 Kommissionen oder Sektionen gegliedert, nämlich:

die erste Kommission für die physikalische Bodenuntersuchung;

die zweite für die chemische;
 die dritte für die bakteriologische Bodenuntersuchung;
 die vierte für das Studium der Bodenfruchtbarkeit;
 die fünfte für die Nomenklatur, die Klassification und die
 Kartierung des Bodens mit einer Sub-Kommission für die Her-
 stellung einer Bodenkarte von Europa; und
 die sechste Kommission für die kulturtechnischen Boden-
 fragen.

Jede Kommission hat die Aufgabe, die harmonische Zusam-
 menarbeit auf ihrem Spezialgebiete soweit als möglich zu
 fördern und es ist mir angenehm hier mitteilen zu können, dass
 alle Kommissionen ohne Ausnahme energisch an der Vor-
 bereitung des ersten Internationalen Bodenkundlichen Kon-
 gresses, welches in Juni 1927 in Washington gehalten werden
 wird, arbeiten.

Zu diesem Ziele ist nun auch die II. Kommission auf dem
 Gebiete der chemischen Bodenanalyse tätig gewesen. Und zwar
 hat sie sich insbesondere mit den beiden wichtigen Fragen der
 Bodenazidität und der Bodenadsorption nach Kräften befasst.
 Ich glaube, die Resultate unserer Beratungen beweisen wohl,
 dass auch in dieser Hinsicht die Groninger Sitzung als gut
 gelungen zu betrachten ist, und ich hoffe, dass unsere Zusam-
 menarbeit für die Zukunft reiche Früchte tragen wird.

Schliesslich möchte ich mir noch erlauben, eine *allgemeine*
 Bemerkung zu machen. Die Bodenkunde ist eine junge Wis-
 senschaft, welche sich in den letzten 10—20 Jahren eine selbst-
 ständige Stellung unter den Wissenschaften erobert hat. Ich
 bin fest davon überzeugt, dass die bodenkundliche Wissen-
 schaft künftighin eine weit grössere Rolle in der Volks-
 ernährung spielen wird, als dies schon jetzt der Fall ist. Unter
 diesem Gesichtspunkt erscheint es mir notwendig, dass wir
 mit allen Mitteln und aller Energie versuchen müssen, die boden-
 kundlichen Fragen von den verschiedensten Seiten aus zu er-
 fassen, ohne uns darum zu kümmern, ob vielleicht ein und die-
 selbe Frage zugleich von anderen Instituten in Angriff genom-
 men wird. Man soll sich auch nicht ängstlich fragen, ob diese
 oder jene Untersuchung nun auch *sofort* in der Praxis verwert-
 bare Resultate geben wird.

Ich schliesse hiermit meine Ausführungen und möchte nur
 noch der Hoffnung Ausdruck geben, dass unsere junge Wis-
 senschaft, die Bodenkunde, von ihren älteren Schwestern ge-

stützt, sowohl Seitens der Behörden, als auch der Landwirtschaftlichen Praxis diejenige Würdigung und Anerkennung finden möge, die ihr zukommt.

Prof. Dr. C. *Glinka* (Leningrad) dankt den Ersten Vorsitzenden Prof. *von 'Sigmond* für seine musterhafte Leitung.

Prof. Dr. *Alexius A. J. von 'Sigmond* spricht dann wie folgt:
 „Ich danke Prof. *Glinka* für seine freundliche Worte; weiter ist es mir eine angenehme Pflicht die Kollegen Prof. *Lemmermann*, Dr. *Christensen* und Prof. *Comber* und insbesondere die beiden Sekretäre Dr. *Scherf* und Dr. *Trénel* für ihre wertvolle Unterstützung zu danken. Ich möchte weiter im Namen der zweiten Internationalen Kommission für die so meisterhafte Vorbereitung und so sorgfältige Ausführung unserer Verhandlungen unsern innigsten Dank Herrn Direktor Dr. *D. J. Hissink* offiziell zum Ausdruck bringen. Wenn wir hier viel lehrreiches und anspornendes gehört haben, und wenn — wie ich fest überzeugt bin — unsere Zusammenkunft hier in Groningen nicht nur für Forderung der Wissenschaft der Bodenkunde und der landwirtschaftlichen Praxis, sondern auch angenehmer Verknüpfung der Gelehrten verschiedener Länder fruchtbringend beigetragen hat: das ist in erster Reihe und hauptsächlich Herrn Direktor Dr. *D. J. Hissink* zu verdanken.

Damit schliesse ich die Groninger Sitzung der zweiten Kommission der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft.”

After the inspection of the University-building, the Commission is received by the Senate, where the president *von 'Sigmond* speaks as follows:

Ladies and Gentlemen,

I appreciate, and I am sure all of us do appreciate very much especially this collegial reception, because the atmosphere of Sciences represents a somewhat common international character, without hurting any national feelings. We know all very well, that since the christian culture has eradicated the exclu-

siveness and mystics of the national sciences of older times, the results of the modern sciences are not reserved for one special nation, or a couple of a selected nations, but are disponible for the whole humanity, just as the religion of Jesus Christ is not reserved for one or some peoples, but is a gift of the Heaven for the whole mankind and this does not interfere with the nationality and national feeling of any scientist of any nation.

And especially the Soil Science has a prominent and particular international interest and character, as the subject of this science, the soil, is representing for each human being in the world the basis of his physical life, consequently the development of Soil Science is a general need of the mankind. But the more, the soil expert, is like the geologist obliged to travel and study the different soil types at their occurences *at situ*, and to try every means, to enlarge his experiences at the very place of the occurences of different soil types. That means, if we intend to get a somewhat general opinion on a single question, like for instance on soil acidity, we are obliged to study this question on a very large scale of different regions of our globus. This reason was and is the natural source of our international association too. And any scientific association or meeting, formal or liberal, will conduct more and more to the adequating of political and social discrepancies, because the final aim of each sciences is to help the well fare of the whole mankind.

And just Holland has done in the past and is doing actually very much to the Sciences consequently to the general well-fare of the mankind. I may quote but the names of *Anthoni van Leeuwenhoek* and *J. M. van Bemmelen*. The first representing the starting point of the whole microbiology and the second that of colloid chemistry. And what they are doing now is eloquently proved by the splendid results of our actual meeting.

I am sure, that Holland will produce in the future too numerous splendid men of Science for mankind and for the pride of this lovely Country!

SONSTIGES.

Am Donnerstag Abend, den 1. April wurden die Teilnehmer in der „Harmonie“ von Herrn *Hissink*, der die Tagung mit Unterstützung von *van der Spek* mustergültig organisiert hatte, begrüßt und waren am Sonnabend Abend, den 3. April Gäste der Damen der Groninger Gesellschaft. Ein Teil der Kollegen besuchte am Sonntag das Laboratorium und die Versuchsfelder der 2. Abteilung der Versuchsstation unter Leitung von Direktor *J. Hudig*. Ein anderer Teil nahm an einer geologischen Exkursion nach *Zuidlaren* teil, die Dr. *J. Botke* leitete. Am Dienstag Morgen redigierte der Vorstand mit Prof. *Lemmermann* die Beschlüsse der Sitzung, während die Kollegen Gelegenheit hatten, die Laboratorien zu besuchen.

Am Dienstag Abend, den 6. April fand ein Diner statt. In den zahlreichen Tischreden brachten die Gäste ihren lebhaften Dank für die gastfreundschaftliche Aufnahme in Holland zum Ausdruck.

ANLAGE I.

BEGRUßUNGSANSPRACHE

*des Präsidenten Prof. Dr. v. 'Sigrond (Budapest) an die
Teilnehmer in der Eröffnungssitzung am 2. April 1926.*

„Messieurs,

Comme le président de la II. Commission Internationale pour l'analyse chimique du sol, je me permets premièrement de remercier bien sincèrement *Mr. le Dr. Zijlstra* pour les paroles bien aimables avec lesquelles il nous a souhaité la bienvenue. Ensuite j'ai l'honneur de rendre mes hommages les plus profonds à ceux, qui nous ont fournis l'occasion d'assister à notre réunion.

Je me sens aussi bien heureux de saluer ici les membres de la Deuxième Commission Internationale, ainsi que tous les membres de l'Association Internationale de la Science du Sol, qui sont venus ici pour prendre part aux discussions de notre réunion à Groningue. C'est bien la première occasion dans la vie juvenile de notre Association Internationale de la Science du Sol, que les membres de l'Association, dont les intérêts scientifiques approchent spécialement de la II. Commission Internationale pour l'étude chimique du sol, se sont réunis pour une discussion scientifique, visiblement bien exclusive et spéciale pourtant d'une importance générale pour le grand édifice de la Science du Sol.

C'est la deuxième fois que la Commission Internationale pour l'étude chimique du sol se réunit exclusivement pour traiter des questions spéciales, pour les préparer aux conférences internationales. La premièrefois la Commission s'était réunie à Munich en 1914. Dans cette première assemblée de la Commission on traitait principalement la question de la préparation de l'extrait hydrochlorique du sol. Le résultat fut, que la deuxième Conférence Internationale à Rome a acceptée en principe la méthode de *van Bemmelen—Hissink* comme méthode officielle de la Conférence Internationale de la Science du Sol, il restait seulement quelques détails à élucider jusqu'au

prochain congrès. Cette décision harmonieuse n'aurait pas pu être atteint si les discussions de nos séances à Münich n'avaient pas éliminé les opinions contreversées.

J'espère que notre réunion actuelle sera encore plus intéressante et féconde que fut la première.

Je pense, que je ne me trompe pas en disant, que dans l'objet de ces travaux, qui se trouvent réunis si richement dans les Comptes Rendus de la II. Commission de l'Association Internationale de la Science du Sol, nous touchons le plus près le problème le plus important de l'analyse chimique du Sol, comme produit naturel des différents facteurs génétiques du Sol.

Je me permets de saisir cette occasion d'attirer votre attention, que nous nous trouvons ici pas seulement dans le pays de feu le Prof. *J. M. van Bemmelen*, de ce célèbre savant et pionier hollandais sur les colloïdes et les phénomènes de l'absorption, mais aussi dans la ville même, où *van Bemmelen* a travaillé et avait commencé ses travaux initiaux bien connus dans la Science du Sol. Il me semble que c'est le plus juste et le plus convenable centre pour développer cette question, qui nous promet une vaste étendue de relations entre les propriétés chimiques, physiques et biologiques du Sol et une sorte de pilotage dans les études génétiques des différents types de sol. Et je pense aussi, que nous n'aurions pas pus trouver un homme meilleur, comme initiateur, comme infatigable collaborateur et exécuteur et enfin comme véritable patron des ces travaux, comme nous l'avons dans *Mr. le Directeur et Docteur D. J. Hissink*, au même temps président adjoint et secrétaire-général de l'Association Internationale de la Science du Sol. Ces précieux Comptes Rendus, que nous avons tous à notre disposition depuis plus de 5—6 semaines, nous donneront la chance de développer ici dans nos séances prochaines des discussions très utiles sur les questions de l'acidité et de l'adsorption du sol. C'est une façon modèle pour préparer précisément une discussion scientifique. C'est principalement le mérite de *Mr. le Directeur Dr. D. J. Hissink* et ses collaborateurs, *Mr. le Dr. H. R. Christensen, Lyngby*, et *Mr. le Prof. Dr. N. M. Comber, Leeds*, puis *Mr. le Prof. Dr. Georg Wiegner, Zürich*, et *Mr. le Prof. Dr. Robert Ballenegger, Budapest*, que les Comptes Rendus de la Deuxième Commission réunissent tout une série de rapports des différents savants les plus célèbres de la Science du Sol.

Messieurs, il mérite aussi de servir un peu l'histoire de notre réunion actuelle. À la IV. Conférence Internationale de Pédo-logie à Rome en 1924, la Commission pour l'étude chimique du Sol avait chargé les *Mrs. les Drs. H. R. Christensen et D. J. Hissink* avec la directive spéciale des études coopératives concernant les questions sur l'acidité et l'adsorption du sol. C'était encore le 15 Septembre en 1924, que *Mr. Hissink* s'adressait à moi pour savoir s'il serait utile de convoquer une assemblée préliminaire pour préparer ces questions pour le prochain Congrès. Il se mit en contact avec *Mr. Christensen* et *Mr. Comber* et de cette façon notre première circulaire fut distribué à tout les membres de l'Association Internationale de la Science du Sol. Le reste nous est connu par nos circulaires et par les „Comptes Rendus“ redigé par *Mr. le Directeur Dr. D. J. Hissink*, et financée par la société hollandaise „Het Proef-station voor de Javasuikerindustrie“ Soerabaja, Java.

C'est un devoir bien agréable pour moi, comme le président de la Deuxième Commission Internationale sur l'étude chimique du Sol, de remercier ce Mécène généreux et aussi tous ceux, qui ont participé financièrement dans l'organisation de notre assemblée actuelle.

Mais Messieurs, j'ai encore un devoir à remplir. un devoir bien triste. Le premier mois du nouvel an nous a annoncé une grande perte. Perte pour notre Commission Internationale, comme aussi pour l'Association Internationale de la Science du Sol et de la Science même, comme une perte douloureuse pour tous ceux, qui avaient des relations amicales et sincères avec notre membre d'honneur de l'Association, le feu *Professeur Dr. Emil Ramann*, qui mourut le 19 Janvier de cette année. Ses travaux scientifiques importants resteront immortels dans l'histoire de nos travaux coopératifs et dans la Science du Sol. Il était notre maître dans cette Science nouvelle du Sol. Il nous est donc connu, que la Science pure du Sol, qui traite le Sol pour lui-même, comme un produit naturel des différent facteurs génétiques est une science encore jeune, et que c'était justement le défunt et très estimé *Professeur Ramann*, qui avait les plus grands mérites dans cette évolution. Il annonça donc maintefois que l'étude du Sol a un but absolu, et que l'application des doctrines de la Science du Sol sur les disciplines d'Agriculture n'est qu'une Technologie du Sol. Son chef d'oeuvre „*Boden-kunde*“ dans sa deuxième (1905) et troisième (1910) édition

représente déjà ce principe, et c'est un grand dommage, que la mort nous ait privé de ce grand maître, justement dans son grand travail de la nouvelle édition de son livre, car ce manuel serait indispensable à tous ceux, qui travaillent et qui travailleront dans cette Science. Depuis le temps de la publication de la troisième édition de son livre c'est justement l'acidité du Sol, et les phénomènes de l'absorption, qui se développaient d'une façon merveilleuse. Et c'était bien le *Professeur Ramann*, qui, quoique dans son âge avancé, se livra avec plaine vigueur et avec un enthousiasme tout à fait juvénile à l'étude purement scientifique de ces phénomènes là. Ainsi une nouvelle édition de son livre aurait donné la chance au grand maître, de résumer les faits plus modernes par ses critiques, — comme nous le savons — toujours très précieuses.

Déjà en 1910 il caractérise dans son chef d'oeuvre „*Bodenkunde*” l'humus saturé de l'humus non saturé¹⁾). En 1914, à l'occasion de la première réunion de la Deuxième Commission Internationale à Munich, c'était bien lui qui proposait déjà une méthode analytique pour déterminer les bases échangeables dans le sol, et pour la détermination de la capacité maximale de l'absorption des bases du sol²⁾). Les Comptes Rendus actuels de la Deuxième Commission Internationale de la Science du Sol représentent les témoins les plus éloquents, que cette proposition était une initiation bien féconde pour la plupart, qui se donnaient dès lors à l'étude de saturation et de l'absorption du sol.

Mais *Ramann* lui même se livrait entièrement à l'étude physico chimique des phénomènes de l'échange des bases et des réactions semblables dans les systèmes heterogènes³⁾); sans négliger les relations pratiques, c'est à dire l'application des résultats scientifiques à l'agriculture⁴⁾.

Dans lui et dans ces travaux on retrouve toujours les sciences pures liées rationnellement avec l'application de la science

¹⁾ *Ramann: Bodenkunde III. Auflage. S. 159—161.*

²⁾ Voir dans le: *Protokoll der Tagung der Intern. Kommission f. d. chem. Bodenanalyse. Intern. Mitteil. für Bodenkunde. Bd. V. S. 41—44.*

³⁾ Voir ses publications suivantes: „*Basenaustausch der Silicate*”, *Zeitschr. f. anorg. Chemie* 1916, 1918 u. 1920 Jahrg.; „*Untersuchungen in den heterogenen Systemen*”, *Zeitschr. f. phys. Chemie* Bd. XCVII, Heft 2.

⁴⁾ Voir la publication: *Die chemisch-physikalischen Wirkungen von Aetzkalk und Kohlensaurem Kalk in Mineralböden. Zeitschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung. Jahrg. III. Teil. A. Heft 4.*

à l'agriculture. Encore en 1924 il prit part à l'Assemblée de la Commission des Stations Expérimentelles Allemandes à Würzburg le 18 Septembre, à laquelle on avait traité exclusivement la question actuelle de l'acidité du Sol. Le discours de *Ramann* „Das Wesen, die Bedeutung un die Bestimmungsmethoden der Bodenazidität” nous donne de nouveau un témoignage merveilleux de son activité dan son âge très avancé.

Je me sens justifié d'annoncer au nom de la Deuxième Commission Internationale notre sympathie la plus profonde pour le décès du *Professeur Dr. Emil Ramann*, et je suis sûr, que les initiatives ingénieuses, et les travaux précieux de ce grand savant allemand serviront pour nous comme un guide utile dans l'évolution de la Science du Sol, et le souvenir charmant de sa personnalité restera immortel dans le coeur des membres de la Commission.

Messieurs, je propose pour exprimer notre sympathie unanime de nous lever tous. — Le grand maître de la Science du Sol est mort, mais son âme immortel veillera pôur nous et nos travaux internationaux dans l'avenir aussi, et son nom restera immortel dans les annales de la Deuxième Commission Internationale et dans la Science du Sol!

Messieurs, avec la forte assurance, que nos conférences à Groningue serviront beaucoup au développement de la Science du Sol, et nous amèneront à des résolutions et à des propositions utiles pour le prochain Congrès International de la Science du Sol et pour l'avenir. j'ai l'honneur d'ouvrir la seconde assemblée de la Deuxième Commission Internationale pour l'étude chimique du Sol.”

ANLAGE II.

ON TITRATION CURVES OF HUMUS SOILS

by

Dr. D. J. Hissink and Dr. Jac. van der Spek.

Ladies and Gentlemen,

I should like to avail myself of this opportunity to summarize the conclusions which *Dr. van der Spek* and I reached in our investigations concerning „*Titration Curves of Humus Soils*“; (*Transactions, Groningen 1926, Volume A*).

I. We titrated potentiometrically 15 humussoils and sandy humussoils (humuscontent 50 %—5 %) with sodiumhydroxide and calciumhydroxide. We exposed the soils to the action of NaOH for 5 and 72 hours; and to that of Ca(OH)₂ for 72 hours. In this way we obtained three titration curves:

I Ca(OH)₂ — 72 hours,

II NaOH — 72 " ,

III NaOH — 5 " .

Our graphs, (*Transactions, Volume A, Groningen 1926*), show on the horizontal axis grams CaO added per 100 grams humus (NaOH calculated as CaO); on the vertical axis the pH. Although the pH-value 7 has no particular significance, the line pH = 7 is represented by a heavy line.

Conclusion:

Curve I is found in all cases to lie to the right of curve II and curve II to the right of curve III.

To reach the pH-value = 7, one 100 gms of the humus in soil sample B 1724 must fix (or adsorb) gms CaO:

according to titration curve

I	2,89 gms CaO
II 2,23 gms NaOH	= 1,56 gms CaO
III 1,51 gms NaOH	= 1,06 gms CaO

II. Liming-experiments were carried out on some of these soils in the field. Some time after liming the soils of the limed

and unlimed plots were examined and amongst other things the amount of lime adsorbed by the humus and also the pH were determined.

Conclusion.

As a result of these investigations it was found that titration curve I shows the course of the adsorption of the lime by the soil under natural conditions; this means (see graph B 1724), that when one 100 gms humus of soil B 1724 takes up

1,06 gms CaO, the pH is not 7, but 6,1;

1,58 gms CaO, the pH is not 7, but 6,4;

2,89 gms CaO, the pH is 7.

I would especially point out that this last figure — 2,89 gms — is the amount of CaO that 100 gms of the humus in this soil must adsorb to reach pH = 7. This we will call figure A.

Now it is quite a different question how much lime must be used in actual practice to reach this neutral reaction (pH = 7). This amount B (expressed in gms CaO per 100 gms humus) is of course greater than A, because a part of B is taken up by the crop, a part is washed out by rainwater and a part is left behind in the soil in the form of CaCO₃.

There is finally a third figure C, that is the quantity of lime which this soil requires for a particular crop, which depends on various factors, such as the plant itself and the climate. C may be either greater or smaller than A.

In any case to avoid confusion we must distinguish clearly between these 3 figures A, B, C and finally I wish to stress the fact that the only definite quantity which can be determined in the laboratory, is the first figure A.

ANLAGE III.

REVIEW OF THE PAPERS IN THE TRANSACTIONS OF THE SECOND COMMISSION OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF SOIL SCIENCE, VOLUME A, CONCERNING THE SOIL REACTION

by

Harald R. Christensen (Lyngby).

The brief review of the numerous interesting papers on soil reaction which I shall have the honour to communicate to-day, can of course only be far from complete, and so in the main I shall only point out the facts, that have a more principal nature and which I consider to be especially in need of the clarifying of a discussion.

1. *General matters concerning soil reaction.*

A few of the authors deal with the kind and essence of soil acidity; thus *S. D. Conner* („Soil Acidity”). *Conner* agrees with *Kappen* in this author’s classification of soil acidity in 3 forms: 1) Free or active acidity, 2) exchange acidity and 3) hydrolytic acidity, estimated by subtracting the exchange acidity from the total capacity of the soil to absorb bases. He considers the free and exchange acidities as the toxic acidity; the hydrolytic acidity is not toxic, in fact it may be to a certain extent protective. He agrees with *Kappen* in classing the organic acidity with the hydrolytic acidity; and he calls attention to the fact that organic compounds which accompany seem to have some action in reducing the toxicity of the more active acidity.

The author believes that the toxicity of acid soils may be due to both hydrogen-ions and aluminium-ions. Some crops such as maize and radishes are more sensitive to aluminium-ions than to hydrogen-ions; others such as red-clover and garden-beets seem to be more sensitive to hydrogen-ions than to aluminium-ions.

H. J. Page („The nature of soil acidity”) makes the problem of the nature of soil acidity the subject of a thorough theoretical treatment based upon physico-chemical considerations. The views put forward by the writer are, as he expresses it himself, largely based on those held by *Gedroiz, Hissink, Ramann and Bradfield*. The conception of the absorbing complex of the soil as consisting of an insoluble acid or „acidoid”, which is associated with surface-active hydrogen and basic cations is one that brings into line the great majority of known physico-chemical properties of the soil. Although much further work is needed in many directions, especially with regard to the two disputed subjects of exchangeable aluminium- and hydrogen-ion-absorption, this conception offers at present the simplest and most consistent explanation of the phenomena of soil acidity and is preferable to one involving complicated assumption. In the writer's opinion all soil acidity is essentially of one kind. As the author himself emphasizes in his introduction the subject is here considered solely in its theoretical aspects without regard to the equally important, but with regard to the present discussion, irrelevant, practical questions of the significance of soil sourness in agriculture and its relations to plant growth.

N. M. Comber (The action of non-diffusible ions in soil phenomena) calls attention to the presence of non-diffusible (or slowly diffusible) ions in a soil solution system, which may bring about differences in the concentrations of diffusible ions in one part of the system and another. There is no justification for assuming that the hydrogen-ion-concentration of a given soil-suspension is uniform throughout.

The author now accounts for the action of non-diffusible ions in acid and alkaline soils and calls attention to the fact that the hydrogen-ion-concentration of a soil-suspension is different according as the soil is settled out or is shaken up, and that this points to a difference of concentration between the supernatant liquid and the pore space. Similarly there may be differences between the concentrations of hydrogen- and other ions in the liquid outside a soil crumb and that inside. The author further remarks that the protoplasm of the root-hair cells forms a membrane through which various ions of the soil solution may be unable to pass; this circumstance will cause differences of hydrogen-ion-concentration between the soil

solution and the sap of the root-hair. Aluminium-ions in the soil solution for example will cause a higher hydrogen-ion-concentration in the root-cells than the ordinary process of diffusion would bring about. It must not therefore be assumed that the hydrogen-ion-concentration in the soil is that, which directly influences the plant.

H. Kappen („Ueber Zusammenhänge zwischen der Bodenazidität und der physiologisch-sauren Reaktion der Düngemittel“) takes up the question of the influence of physiologically acid fertilizers on soil reaction and communicates the results of some experiments carried out by him; these experiments prove clearly that the use of physiologically acid fertilizer combinations will acidify the soil. But soils having a pronounced exchange acidity may on the other hand contain a considerable amount of neutralizing soil alkalies fully sufficient for an almost complete neutralization of the acids liberated from even very heavy applications of physiological acid fertilizers. Thus the liberation of acids from the physiologically acid salts does not alone determine the harmful effect of such fertilizers upon cultivated plants, when grown on acid soils; on the contrary the principal cause of the suffering of plant growth must be sought in the reaction condition of the soil itself.

The problem of the influence of soil reaction upon the plants is closely related to the questions here discussed. Three of the authors deal more closely with this problem, namely *E. A. Mitscherlich* („Die Bodenazidität und die Pflanzenreaktion“), *W. Brenner* („Untersuchungen über die Bodenreaktion in Finnland“) and *L. v. Kreybig* („Beobachtungen über den Zusammenhang von Bodenreaktion und Pflanzenertrag“).

Brenner who is of the opinion that the acidity of the upper soil layers is generally caused by the humus-formation, communicates the results of a statistical study of the pH-values of a great number of Finlandian soils; from these data it is seen, that about 70 % of the soils have a pH-value below 6,0; the pH-values here found vary between 4,0 and 8,0. Most soils are found in the group of pH 5,5—5,9. According to this author a soil reaction of pH 6,0 will fully satisfy the reaction requirements of plants cultivated in Finlandian fieldsoils; sugar beets and barley, too, may be cultivated with satisfactory results at this reaction. *Brenner* is of the opinion that a reaction of pH 6,0 will generally be desirable for Finlandian soils.

L. v. Kreybig calls attention to the fact, that the pH values of Hungarian soils are near the point of neutrality; among 1500 soil samples no pH value below 5.4 was noted; thus the conditions are here quite different from Finlandian soils. In loess soils from semiarid climate the following pH values are said to give the possibility of a maximum of crop yield: wheat 7.26—7.87; rye 7.50—7.60; barley 7.60—8.20 and 6.10—6.50; oats 6.72—8.40; beets 7.60—8.50; red clover 6.0—7.40; lucerne 8.30—8.70. In less heavy soils from more humid climate a maximum of crop yield seems to be obtained at lower pH values.

Mitscherlich has carried out extensive pot experiments during 1925 and claims to have stated that the sensibility of cultivated plants towards soil acidity is not typical of the species of plants, but that considerable differences exist between varieties within the same species. The author further calls attention to the fact, that in certain cases an acid soil may give a higher yield with the use of acid, than with the use of alkaline fertilizers, and that the magnitude of the hydrogen-ion-concentration itself may not be of the importance generally assumed. *Mitscherlich* believes that the methods for the study of soil reaction will develop from a purely chemical, into a plant physiological method, so that another section within the Society will have to take up the matter.

2. *Methods for the study of soil-reaction and lime-requirement.*

Most papers deal to a smaller or greater extent with the methods for the determination of both the actual and the potential acidity and for the practical determination of lime requirement.

Lemmermann („Zur Frage der Bestimmung und Bewertung der Bodenazidität“) considers it necessary to agree of a common method for the determination of soil reaction, so that we are enabled to compare the values given by different workers. Such a method must satisfy two requirements; first, it must give values, that are exact and reproducible from a chemical point of view; secondly, it must be of such a nature, that its results as broadly as possible can be used in physiological respect, that is to say, it must be able to express as sharply as possible the behaviour of plants towards different degrees of

acidity in the soil. As a point of importance *Lemmermann* points out the different views upon the problem whether water or potassium-chloride-solution should be used for the treatment of the soil in determining soil acidity. The author considers himself justified in concluding that the latter principle, (use of KCl-solution), is of more importance as regards plant physiology.

It is as necessary to agree of the procedure to be followed at the determination of the amount of lime sufficient for a neutralization of the soil acids — a result which is at present sought obtained either by the method of *Daikuhara* or by the construction of the titration-curve of the soil. Finally the author points out the desirability of fixing the pH-limits at the ranging of soils in different reaction-groups, so that all workers give the same sense to the designations „neutral”, „faintly-acid”, etc. *Lemmermann*, too, asks the „Commission of chemical soil study” to have carried out studies for stating the limits of pH resp. titration figures, outside of which the different plant species are injured.

O. Arrhenius („Soil Acidity”) puts forth a series of theses concerning soil acidity and is contrary to *Lemmermann* of the opinion that the determination of pH must be done in water solutions and not in salt solutions such as KCl or others. He considers the colorimetical and the electrometrical methods for pH determination of equal value.

Brioux et Pien („Emploi de l'électrode à quinhydrone pour la détermination du pH des sols”) in making comparative studies on the hydrogen electrode and the quinhydrone electrode, have shown, that the latter method is not equally adapted to all kinds of soil, when the determinations are carried out in soil-suspension; when centrifugates are used for the determinations, the agreement is, however, nearly always good. The soils which have shown abnormal results in soil-suspension are nearly all found in the group: „terres de limon des plateaux”. In this connection the authors call attention to the fact, that similar results have appeared at the study of some laterite soils in the investigations carried out by the lecturer and *S. Tovborg Jensen*. When one bears in mind the great advantages of the quinhydrone electrode it would seem desirable to have the causes of these anomalies explained.

Hissink and van der Spek („Die pH Bestimmung des Bodens

nach der Büllmannschen Chinchydrone Methode") have studied the influence of various factors, (time for obtaining a constant potential, standing of soil with water for a shorter or longer time, and the addition of KCl to the soil suspension), upon the results of measurements by the quinhydrone electrode; on the basis of the results of these studies they give a detailed suggestion of a method for this work. It is of principal interest that the authors suggest the use of watery soil suspensions and not of such in salt solutions.

The same authors („Ueber Titrationskurven von Humusböden“) and J. Hudig („Ueber die quantitative Bestimmung der Kalkbedürftigkeit der Humus-Sandböden“) communicate the results of a series of studies carried out in the scope of devising procedures for a quantitative estimation of the lime requirement of soils.

In all these studies the titrations are carried out electrometrically by means of the quinhydrone electrode. Hissink and van der Spek have worked with 17 different sandy humus-soils, (containing 5.0—50 % humus) and have studied the influence of lime, concentration and nature of base (NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Ba}(\text{OH})_2$), upon the course of the titration curves. With increasing dilution pH rose most rapidly when NaOH was used. The titration curves constructed with the 3 different bases have a quite different course, and thus there is a considerable difference between the amounts of base required for reaching a pH-value, of 7.0 at these 3 titrations. From these results the authors conclude, that a titration with lime-water most adequately indicates the amount of lime necessary for obtaining a definite pH-value of the humus of the soil in question. The amounts of lime computed from the titrations with NaOH are much too small. The authors emphasize that these studies do not elucidate the problem, how much lime a certain soil under natural conditions will require for obtaining a definite reaction, or how much will be most satisfactory for practical purposes.

J. Hudig accounts for the procedure used by himself. He has through several years used titration curves for the quantitative determination of the lime requirement of sandy humus soils and his method is supported by extensive field experiments with different amounts of lime. NaOH is used as a base. Hudig has shown by these experiments that by carrying out the deter-

mination on a quantity of humus corresponding to 0,7 gr. of organic matter and figuring back the titer pr. kg. humus to pure CaCO_3 , there exists a fairly good relation to the practical conditions; a "lime condition" of — 10 means, that 10 kg. of CaCO_3 must be added to 1000 kgs of humus before the soil in question will show a neutral reaction in a suspension of 0,7 gr. of humus to 50 ccm of water. Positive values of the "*lime condition*" indicate corresponding excesses in lime. The knowledge of the "*lime condition*" of sandy humus soils has proved very important for the choice of fertilizers; (whether acid or alkaline). *Hudig* states, that every method fitted for practise is usable.

If it is wanted to make the determination of buffer-action in soils the subject of international cooperation, *Hudig* suggests the agreement of carrying out field experiments in which different "*lime conditions*" are brought about by the application of different amounts of lime.

Harald R. Christensen and *S. Tovborg Jensen* ("On the quantitative determination of the lime requirement of the soil") working only with mineral soils, (sandy and loamy), and using the method previously worked out by *S. Tovborg Jensen* have used CaCO_3 as a base in the titrations; they conclude on a basis of the results communicated that by drawing the titration curve of a soil it is possible to determine the amount of lime necessary to bring about definite changes in the pH-value of the soils and probably obtain valuable information in regard to the degree of lime requirement, yet the final decision in regard to the comparative value of this or other methods as the authors point out can not be reached until laboratory tests have been made in connection with a large number of field experiments. The relation between the amounts of lime which have the same power of changing the reaction in the same amount of soil in field and laboratory was determined in a series of field experiments with different quantities of lime and in most instances was as 3 to 1 or thereabout. The amount of lime required for the neutralization, ($\text{pH} = 7$), of acid reacting soils vary so greatly within the same pH-domain, that with a single pH-determination it is impossible to judge with any degree of accuracy of the amount of lime necessary for neutralizing the soil.

The expression for the "mineral acidity" (*Daikuhara's* method) does not give a complete expression for the quantities of lime the soil requires for neutralization just as they as a rule

will be much too small for a complete satisfaction of the lime requirement of the soil. Even though "mineral acidity" is perhaps considered the most significant for plant growth yet when acid reacting humus substances are likewise present more lime must be added to neutralize the "mineral acidity", than the amount of this acidity found by test actually warrants. In making quantitative lime requirement investigations the absolute acidity test cannot be ignored.

The authors finally suggest that the methods for determining the lime requirement of soil are made the subject of international cooperation and they put forth a scheme for carrying out field experiments with different quantities of lime, such as must necessarily form the basis for an investigation of this kind.

Brenner (l.c.) is of the opinion, too, that the determination of the course of titration curves are of vast importance both for the characterization of soil and directly with regard to practical agriculture.

Kappen (l.c.) on the contrary, states to have no use of these methods of electrometric-titration in his studies on the correlation between soil acidity and the action of physiologically acid fertilizers. The pH-value, defined by a certain addition of acid to a soil-suspension, is no index of the hydrogen-ion-concentration characteristic of the soil after treatment with acid, but is merely an index of the hydrogen-ion-concentration of the acid solution after having reacted with the soil, which is not identical with the former. The only effective method for reaching goal he has set himself by these studies, is the determination of the absolute neutralizing power of the soil; by this he understands the amount of acid, which a soil is able of letting disappear through the formation of true neutral salts. This absolute neutralizing power is most simply determined by adding increasing amounts of acid to 100 gms. of soil; having stood for some time, the soil is shaken with water, filtered and the amount of acid present in the filtrate is determined by titration.

S. D. Conner (l.c.) holds the view that by means of *Ostwald's* dilution formula $K = \frac{a^2}{1-a}$ it is possible to secure a valuable index to the needs of crops for lime on acid soils. "K" would be equal the square of the exchange acidity ("a"), divided by the total minus the exchange acidity.

ANLAGE IV.

DIE BODENADSORPTION. BERICHT FÜR DIE GRONINGER SITZUNG DER II. KOMMISSION AM 2. APRIL 1926

von

Dr. D. J. Hissink, Groningen.

Einer Krankheit wegen bin ich nicht imstande gewesen, einen ausführlichen Bericht über die allgemeinen Bodenadsorptionsfragen zu erstatten. Prof. von 'Sigmund' ist so liebenswürdig gewesen, diese Aufgabe von mir zu übernehmen (siehe Anlage V), wofür ich ihm an dieser Stelle herzlich danke. Ich begnüge mich hier damit, die Aufmerksamkeit auf folgende, allgemeine Be trachtungen zu lenken.

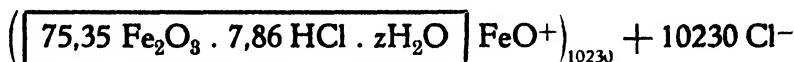
1. *Theoretische Betrachtungen über die Adsorption.*

Neulich ist von *Georg Wiegner* (Zürich) eine ausführliche Arbeit über Dispersität und Basenaustausch erschienen (1). Ich benutzte diese Gelegenheit, um die Aufmerksamkeit der Bodenkundler auf die Arbeiten von *Wiegner* zu lenken, welche für die Bodenkunde von grundlegender Bedeutung sind. Die hier folgenden Betrachtungen sind z.T. der obengenannten Arbeit entnommen.

Ein suspensoides Teilchen, das im Dispersionsmittel Wasser dispergiert ist, zeigt eine elektrische Aufladung. Die Ionen, die diese Aufladung der Teilchen bestimmen, sind entweder durch Dissoziation eines kleinen Bruchteils der Moleküle, die das Ultramikron aufbauen, entstanden, oder sie sind fremde Ionen, die aus der Menge der Ionen, die als Elektrolyten im Dispersionsmittel enthalten waren, an der Oberfläche adsorbiert wurden. An Oberflächen im allgemeinen und an der Oberfläche von Ultramikronen im besonderen werden solche Ionen be-

sonders gut adsorbiert, die mit den Atomen und Atomkomplexen der Oberfläche schwerer lösliche Verbindungen eingehen können. Aus dieser Erscheinung, dass ein Stoff sich an der Grenzfläche zweier Phasen anreichert, lässt sich die Definition des Begriffes „*Adsorption*“ ableiten. Aber zu gleicher Zeit geht aus dieser Vorstellung hervor, dass ein Gegensatz von chemischen Verbindungen zu Adsorptionen nicht anzunehmen ist; oder, wie *Michaëlis* (2) sagt: „die Adsorption bedeutet nicht einen prinzipiellen Gegensatz zu chemischen Bindungen. Man spricht von Adsorption, wenn eine Reaktion sich auf die Grenzfläche zweier Phasen beschränkt, sodass die präparative Darstellung der entstandenen Verbindung in reinem Zustand nicht möglich ist und stöchiometrische Verhältnisse daher nicht gefunden werden können.“

In einigen Fällen ist es gelungen, die Zusammensetzung eines Ultramikrons zu bestimmen. So hatte z. B. ein Teilchen eines Fe_2O_3 -Sols (Grösse des Teilchens ungefähr 100—200 $\mu\mu$) die folgende Zusammensetzung (3):



Das suspensoide Eisenoxydteilchen hat also eine stabilisierende, am Teilchen festhaftende, innere Ionenschicht (10230 FeO^- -Ionen). Die dieser inneren Ladung entgegengesetzt geladenen Cl^- -Ionen sind frei beweglich. Man muss sich die Sache nun so denken, dass die Molekularbewegung mit dem Bestreben, die Cl^- -Ionen gleichmässig im Dispersionsmittel (H_2O) zu verteilen, und die elektrostatische Anziehung, die die Cl^- -Ionen in der Nähe der positiven Innenladung einzuordnen trachtet, miteinander in Konkurrenz treten. Die klassische Vorstellung *Helmholtz'*, dass diese Cl^- -Ionen eine dünne Schicht von ungefähr molekularer Dicke um das Eisenoxydteilchen bilden, ist nicht ausreichend. Nach den neueren Auffassungen von *Gouy* und *Chapman* bildet sich eine diffuse, äussere Cl^- -Ionen-Schicht, oder wie *Wiegner* sagt, ein „Ionenschwarm“. Die Dicke dieser diffusen, äusseren Schicht hängt von verschiedenen Faktoren, (Löslichkeit der chemischen Verbindungen an der Oberfläche; Wertigkeit der Ionen), ab. So ist z. B. die Dicke des oben erwähnten Eisenoxydteilchens: Innerer Teil = ungefähr 150 (100—200) $\mu\mu$; äusserer Ionenschwarm = ungefähr 200—400 μ .

2. Anwendung des Begriffes Adsorption auf den Boden (Ton und Humus).

Es ist schon längst bekannt, dass der Boden Adsorptionsvermögen besitzt und dass als Sitz dieses Adsorptionsvermögens die mehr oder weniger kolloiden Bestandteile des Bodens, hauptsächlich die Ton- und Humussubstanz, zu betrachten sind.

Am zweckmässigsten für die gesamte bodenkundliche Forschung und insbesondere für die Fragen der Bodenadsorption hat sich die ganz allgemeine Auffassung vom Boden als dispersem System erwiesen. Georg Wiegner hat diese Auffassung mit unbedingter Konsequenz in seinem lehrreichen Buch „Boden und Bodenbildung in kolloidchemischer Betrachtung“ vertreten und ziemlich allgemein verbreitet. Bei meinen Betrachtungen über die Bodenadsorption meine ich mich am besten — auf die Fussspur von Wiegner — den Auffassungen der allgemeinen Dispersoidchemie anschliessen zu können.

Um tiefer in das Wesen des Bodenadsorptionsvermögens einzudringen, sei in erster Linie hervorgehoben, dass ein Tonteilchen — und ebenso ein Humusteilchen — im Dispersionsmittel Wasser eine elektrische Ladung hat. Wenn wir uns ein Bild eines derartigen Ton- resp. Humusteilchens machen wollen, so müssen wir die Frage stellen, aus welchen Atomen, bezw. Atomkomplexen die stabilisierende, an den Ton- bzw. Humusteilchen festhaltende, innere Ionenschicht besteht und welche Ionen in dem äusseren, diffusen Ionenschwarm vorkommen.

Es liegt nahe, anzunehmen, dass diese Ionen durch Dissoziation eines kleinen Bruchteils derjenigen Moleküle entstanden sind, die das Ton- bzw. Humusteilchen aufbauen. Weiter wissen wir, dass die innere Ionenschicht negativ elektrisch geladen ist, sodass der äussere Ionenschwarm aus Kationen besteht. Obgleich die genaue Zusammensetzung der Ton- bzw. Humussubstanz nicht bekannt ist, so weiss man doch, dass es sich um salzartige Verbindungen von hypothetischen Aluminiumkieselsäuren und organischen Säuren, kurzweg von Ton- und Humussäuren, mit den Basen (Kalk, Magnesia, Kali, Natron) handelt. Man ist berechtigt, anzunehmen, dass diese Verbindungen an der Oberfläche der Teilchen zum Teil ionisiert sind, wobei die Anionen der Ton- bzw. der Humussäuren die stabilisierende, am Teilchen haftende, innere Ionenschicht

bilden, während sich in dem äusseren Ionenschwarm die Kationen Ca, Mg, K, Na, H befinden.

Bei gleicher Innenladung wird nun das Potential des Teilchens von der Natur der Kationen des äusseren Schwarmes abhängig, und damit seine Stabilität verschieden sein. Befindet sich z. B. (Wiegner 348—349), bei gleicher negativer Innenladung, im äusseren Ionenschwarm Wasserstoff oder ein wenig hydratisiertes Ion (Ca, Mg), so ist der Schwarm dicht, das Potential des Teilchens und damit die Stabilität sehr gering (Kalkton). Ist der äussere Ionenschwarm (*ceteris paribus*) aus stark hydratisierten Ionen locker gefügt, so ist das Potential hoch, das Teilchen erscheint stabil (Natronton).

Es sind nun die H-Ionen dieses äusseren Schwarmes welche die Bodenazidität bilden. Je nachdem die Silikate, bezw. die Humate, mehr entbast sind, treten die H-Ionen in grösseren Mengen auf; der Boden wird stärker sauer. Es scheint mir übrigens auch möglich zu sein, dass bei stark sauren Böden auch eine Spur von Al-Ionen in dem äusseren Ionenschwarm auftreten; denn Aluminium besitzt ja in sauren Lösungen Kationencharakter. Infolgedessen könnten letzten Endes *Daikuhara, Kappen, u. a.* in soferne recht haben, dass das in Lösung gegangene Al (und Fe) wenigstens zum Teil in austauschbarer Form im Boden vorhanden war. Der grösste Teil des in Lösung gegangenen Aluminiums (und Fe) wird aber durch die Wirkung der Salzsäure in Lösung gehen; wird doch die Wasserstoffionenkonzentration bei Behandlung mit der ziemlich starken KCl-Lösung stark gesteigert (siehe Nachschrift).

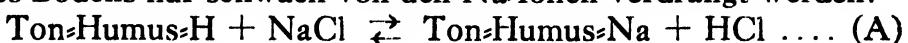
Mit den meisten Bodenkundlern betrachte ich die Bodenadsorption als eine *Austauschadsorption*, d. h. dass, wenn ein Kation A aus einer Lösung vom Boden festgelegt wird, eine aequivalente Menge eines Kations B aus dem Boden in die Lösung übergeht.

Von Schulze (4) ist betont worden, dass nur die Ionen austauschbar sind. Dies scheint nicht richtig zu sein. Denn auch die undissoziierten Oberfläche-Moleküle beteiligen sich am Austauschprozess. Dies geht aus folgender Tatsache hervor. Wenn ein As₂S₃-Sol von BaCl₂ ausgeflockt worden ist, hat sich an der Oberfläche der As₂S₃-Teilchen unlösliches BaS gebildet, und doch ist das Ba dieser unlöslichen Verbindung völlig austauschbar. Wir kommen also zu der Schlussfolgerung, dass die Oberflächen-Moleküle die austauschfähigen Kationen liefern.

Ich muss nun noch bemerken, dass die H- und OH-Ionen sich von allen Ionen am festesten mit anderen Ionen verbinden (5); nur in den starken Säuren und Basen ist die H-Ionen, bezw. OH-Ionen-Bindung sehr lose. Besonders fest ist die gegenseitige Bindung der H- und OH-Ionen zu H₂O.

Dies lässt nun bestimmte Schlussfolgerungen zu.

Bei Behandlung des Bodens mit einer Lösung eines Neutral-salzes, z. B. NaCl, werden die H-Ionen der Ton-Humussubstanz des Bodens nur schwach von den Na-Ionen verdrängt werden:



Das Gleichgewicht (A) ist nur wenig nach rechts verschoben, weil die Ton-Humus-Substanz das H-Ion stark bindet, während die Bindung von H- und Cl-Ionen sehr lose ist; mit anderen Worten, weil die Ton-Humus-Säuren zu den schwachen, die Salzsäure zu den starken Säuren gehören.

Bei Anwendung eines hydrolytisch gespaltenen Salzes wie Na- oder Ca-Azetat, wird das Gleichgewicht (A) — infolge der festen Bindung von H- und CH₃COO-Ionen, anders gesagt, infolge der geringen Stärke der Essigsäure — schon mehr nach rechts verschoben.

Die Verschiebung nach rechts ist besonders stark, wenn eine Base [NaOH, Ca(OH)₂] einwirkt, weil die H-Ionen dann Gelegenheit bekommen, sich mit den OH-Ionen zu H₂O zu vereinigen.

Es sei nachdrücklich betont, dass diese ganze Auffassungsweise einfach den Prinzipien der physikalischen Chemie entnommen ist.

Weiter sei darauf hingewiesen, dass das Gleichgewicht (A) noch vom Kation abhängig ist. Das Ca-Ion verbindet sich fester mit der Ton-Humussubstanz als das Na-Ion; mit anderen Worten, Ca-Ton-Humus (oder Calcium-Aluminat-Silikat und Calcium-Humat) ist weniger löslich als Na-Ton-Humus; noch anders ausgedrückt: die Ca-Ionen sind weniger hydratisiert, als die Na-Ionen (6). Bei Einwirkung von CaCl₂ wird das Gleichgewicht (A) also mehr nach rechts verschoben, als bei Einwirkung von NaCl.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass auch die Anionen das Gleichgewicht (A) beeinflussen können. Alle diese Betrachtungen sind schon vor 4 Jahren auf der III. Konferenz in Prag von mir behandelt worden (7).

3. Sättigungszustand der Ton-Humus-Substanz.

Es hat sich nun gezeigt, dass das gegenseitige Verhältnis der Kationen in dem Aussenschwarm — und infolgedessen auch das gegenseitige Verhältnis dieser Atome in den nicht dissoziierten Molekülen der Oberflächenteilchen — eine grosse Rolle in den Bodenprozessen spielt. Besonders ist derjenige Zustand, den — wenn ich nicht irre, — *Ramann* zum ersten Male das „mehr oder weniger Gesättigtsein“ des Bodens genannt hat, von grosser Wichtigkeit. Darüber werden wir uns wohl einig sein (8).

Die zweite Frage ist jedoch, wie wir diesen Sättigungszustand *zahlenmäßig* ausdrücken müssen. Ueber diesen Punkt sind die Meinungen sehr verschieden. Von *Gedroiz* (9), *Sokolowski* (10) und *Gehring* (11) wurde dies in anderer Weise ausgedrückt als von mir.

Als Sättigungszustand des Bodens habe ich das Verhältnis $V = (100 \times S) : T$ definiert, worin S die Menge der im Boden vorhandenen, adsorptiv gebundenen Basen ist, während: $T = S + (T-S)$ ist. Die Grösse $(T-S)$ ist der Säurewasserstoff, d. h. also der noch nicht gesättigte Wasserstoff der Ton- und Humussäuren. Beide Werte „ S “ und „ T “ müssen natürlich in Aequivalenten ausgedrückt werden (12).

Ich habe eine Methode zur Bestimmung der adsorptiv gebundenen oder austauschfähigen Basen im Boden (Kalk, Magnesia, Kali und Natron), der Grösse „ S “ also, ausgearbeitet, welche auch auf CaCO_3 -haltende Böden anzuwenden ist. Bei einer Untersuchung von normalen, niederländischen Ton- und Humusböden zeigte sich, dass die bivalenten Basen unter den austauschfähigen Basen die erste Stelle einnehmen und unter ihnen wieder der Kalk (im Mittel ungefähr 79 Ca, 13 Mg, 2 K und 6 Na). Bei Untersuchungen von amerikanischen und englischen Böden sind *Kelley* und *Page* zu ähnlichen Resultate gekommen.

Von Sigmond hat Kritik an dieser Methode geübt, und morgen wird dieser Punkt eingehender zur Diskussion stehen. Jedenfalls ist im wesentlichen klargestellt, worum es sich handelt, und es bleiben bloss noch Detailfragen zu beleuchten.

Wie schon bemerkt, wird die Grösse $(T-S)$ von einigen Kollegen in anderer Weise als von mir bestimmt, und infolgedessen bekommen sie auch andere „ T “ und „ V “ Werte als ich. Ich will zugeben, dass man auch mit diesen anderen „ T “

und „*V*“ Werten weiter arbeiten kann, wie z. B. die Arbeit von *Gehring* beweist. Trotzdem muss ich behaupten, dass meine Auffassung des (*T—S*)-Wertes theoretisch genauer ist, und ich möchte das kurz erläutern.

Es handelt sich darum, den Sättigungs- oder den Aequivalenzpunkt der sehr schwachen Bodensäuren zu finden. Obschon wir die Stärke dieser Bodensäuren noch nicht zahlenmäßig ausdrücken können, so wissen wir doch, dass es sehr schwache Säuren sind, welche sich ungefähr mit der Borsäure vergleichen lassen. Es ist möglich, dass die Humussäuren, wenigstens zum Teil, etwas stärker sind, als die Tonsäuren (13). Nun liegt bekanntlich der Sättigungs- oder Aequivalenzpunkt der Borsäure bei einem pH-Wert von ungefähr 10,5; es steht also demnach zu erwarten, dass der Sättigungspunkt der Bodensäuren auch bei sehr alkalischen Werten liegen wird, also bei pH-Werten von vielleicht ungefähr 10—11. Solche Werte kommen in der Natur, — selbst bei den meisten alkalischen Sodaböden, — nicht vor. Ich muss also auch diese Böden als ungesättigt betrachten. Es steht also in voller Uebereinstimmung mit der Theorie, wenn v. 'Sigmond „bis jetzt noch keinen Boden gefunden hat“, wie er auf Seite 63 schreibt, „welcher nach *Hissink's* Methode geprüft, sich als gesättigt erwiesen hätte“.

Bei der Bestimmung des Gehaltes an sehr schwachen Säuren versagt die gewöhnliche Titriermethode mit Indikatoren, weil sich der Farbenumschlag wegen der starken Hydrolyse des sich bildenden Salzes über ein zu grosses Intervall ausdehnt. Schwache Säuren lassen sich auch nicht potentiometrisch titrieren, weil die pH-Kurve in der Nähe des Sättigungs- oder Aequivalenzpunktes ziemlich horizontal verläuft. Man ist also auf die konduktometrische Titriermethode angewiesen.

In einigen Arbeiten habe ich diese Methode beschrieben, später dieselbe jedoch durch eine andere Methode ersetzt (14). Von 'Sigmond hat diese Abänderung geprüft und begutachtet. Auch diesen Punkt werden wir morgen diskutieren.

Jedenfalls stimme ich dem Vorschlag von von 'Sigmond völlig bei, dass die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von „*S*“ — und ich möchte hinzufügen, auch von „*T*“ und „*V*“ — miteinander verglichen werden müssen. Soweit ich die Sache bis jetzt übersehen kann, wird sich herausstellen, dass Zusammenhänge zwischen den verschiedenen „*V*“-Werten bestehen. So glaube ich z. B., dass man den „*V*“-Wert von *Gehring*

aus meinem „V“-Wert durch Multiplizieren mit ungefähr 1,25 berechnen kann.

Es bleibt mir noch übrig, kurz zwei Punkte hervorzuheben. Aus diesen Bemerkungen werden dann meine Vorschläge für die weiteren Arbeiten auf diesem Gebiet zu entnehmen sein.

I. *Ausführliche Analyse des Bodens.*

Erstens ist es mir aufgefallen, dass viele Forscher sich mit der Bestimmung von ein oder zwei Bodenwerten begnügen. Die Folge davon ist, dass der Boden und die Bodenprozesse, welche man zu studieren versucht, in sehr ungenügender Weise charakterisiert werden. Es liegt auf der Hand, dass es auf diese Weise in vielen Fällen nicht möglich sein wird, richtige Schlussfolgerungen zu ziehen.

Was ich hier meine, ist dasselbe, was *Kappen* bei der Diskussion über die Bodenazidität gelegentlich der Hauptversammlung des Verbandes d. Landw. (Lüneburg, 10—11. Sept. 1925) vorgebracht hat (15). *Kappen* sagt (Seite 200): „Bei verschiedenen Böden kann daher der gleiche Aziditätsgrad, etwa 7,0 ccm Austauschazidität, vorhanden sein, ohne dass diese Böden sich pflanzenphysiologisch gleich verhalten. Ein bestimmter Aziditätsgrad kann nämlich bei einem leichten Boden dadurch hervorgerufen sein, dass die geringe Menge der in ihm vorhandenen Zeolithe und Humate sehr weit an Basen verarmt ist, während bei einem schweren, zeolithreichen Boden schon eine ganz schwache Basenverarmung zu dem gleichen Aziditätsgrad führt.“

Aus diesen Bemerkungen von *Kappen* erhellt, dass es durchaus unrichtig ist, sich bei seinen Untersuchungen des Bodens auf die einzelne Bestimmung der Austauschazidität zu beschränken.

Meine erste Bemerkung geht also dahin, dass es nötig ist, den betreffenden Boden nach Möglichkeit umfassend zu untersuchen. Zu dieser ausführlichen Bodenanalyse gehören die folgenden Bestimmungen: der Gehalt an Ton, Sand, Humus und CaCO_3 ; der pH-Wert der wässrigen Bodensuspensionen; die verschiedenen *Kappen*'schen Werte, wobei auch die Menge des in Lösung gegangenen Al (evtl. Fe) zu beachten ist; der Gehalt an austauschfähigen Basen (Ca, Mg, K, Na), also der

Wert „S“; der Wert „T—S“, woraus sich $V = (100 \times S) : T$ ergibt; die Titrationskurve mit CaO, vielleicht auch mit NaOH. Hat man Zeit, so empfiehlt es sich auch, das Molekularverhältnis nach Gansen ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{Basen}$) zu bestimmen. Hierbei sind die Bemerkungen von Smolik über den Einfluss des Eisens zu beachten (16).

Mit Hilfe dieser Werte sind verschiedene andere Bodengrößen zu errechnen.

Es wird sich dann herausstellen, dass ein Zusammenhang zwischen verschiedenen dieser Bodenwerte besteht. Als Beispiel verweise ich auf die graphische Darstellung auf Seite 202 meiner Arbeit in den Groninger Verhandlungen Teil A. Ich kann zu den drei Werten: pH, „S“ (Humus) und „V“ noch einen vierten Wert hinzufügen, nämlich: die Menge CaO in g, welche 100 g von der Humussubstanz adsorbieren muss, um den pH-Wert = 7 zu erreichen; kurzweg den Kalkfaktor (bis pH = 7). Man findet diesen Wert in Tabelle II, Seite 201 (0—0,38 u.s.w. bis 6,15).

Wie aus der graphischen Darstellung hervorgeht, besteht eine Beziehung zwischen diesen vier Werten; nur bei den vier Humussandböden (Nr. 11, 12, 13 und 14) tritt eine Abweichung auf.

II. Was findet bei einer Bekalkung mit dem Kalkdünger statt?

Ausserdem wollte ich zweitens noch folgendes bemerken. Es genügt nicht, den Boden vor der Düngung mit Kalk zu analysieren. Man muss auch nachzuforschen versuchen, was mit dem gegebenen Kalkdünger stattfindet. Also:

1. Welche Mengen CaO von den Pflanzen aufgenommen und aus dem Boden ausgespült werden.

2. Welche Mengen CaO als CaCO_3 und als Ton-Humus-CaO im Boden zurückbleiben.

Zu diesem Zweck müssen von gekalkten und ungekalkten Parzellen desselben Bodens eines Versuchsfeldes auf bestimmten Stellen nach der Kalkung erneut Proben genommen und diese ausführlich untersucht werden. In meiner Arbeit (Seite 174—197) „Was findet bei einer Bekalkung des Bodens mit der Kalkdüngung statt?“ habe ich dies ausführlich auseinander gesetzt. Besonders sei hier hervorgehoben, dass neben anderen Faktoren, (feine Verteilung der Kalkdüngung und innige

Mischung mit dem Boden; Grösse des Ton- und Humusgehaltes), der Sättigungsgrad des Bodens der wesentliche Faktor ist, der auf die von der Ton- und Humussubstanz adsorbierte Menge Kalk bestimmend einwirkt.

Ich bin davon überzeugt, dass Bodenuntersuchungen in dieser Weise und natürlich im Zusammenhang mit Düngungsversuchen ausgeführt, Aufklärung in manchen Punkten herbeibringen werden.

Ich möchte mich auf diese wenigen Bemerkungen beschränken; Prof. von 'Sigmund' wird so liebenswürdig sein über die Methoden zur Bestimmung von S und V zu berichten.

BEMERKUNGEN.

- 1) Dispersität und Basenaustausch von *Georg Wiegner*, Zürich; Ergänzungsband der Kolloidzeitschr. Band 36, Seite 341—369.
- 2) *Leonor Michaëlis*: „Die Wasserstoffionenkonzentration“, I, 1922, Seite 207.
- 3) Siehe: „De electrische lading van kolloidale deeltjes“, von Prof. Dr. *W. Reinders*, Chemisch Weekblad, Jahrg. 23, 1926, Seite 130—134.
- 4) „Die Ionendiffusion im Permutit und Natrolith“ von *Günther Schulze*, Zeitschr. f. Physik. Chemie, 89, 168—178, 1915.
- 5) *Michaëlis*, Seite 203.
- 6) Die Hydratation der Ionen ist eine Hilfsvorstellung, um eine Abweichung der Elektrolytlösungen, die bei höheren Konzentrationen stärkere Wirkungen auf osmotischen Druck u.s.w. ausüben, als ihrer Zahl entspricht und deren elektrische Beweglichkeit bei den einwertigen Ionen nicht mit der Ionengrösse übereinstimmt, von der klassischen Theorie zu erklären (*Wiegner*, Seite 345).
- 7) Comptes Rendus de la Conférence Extraordinaire (III ième Internationale) Agropédologique 1922, Seite 236 ff.
- 8) *Gedroiz* meint, dass der adsorbierende Bodenkomplex die Grundlage für die Bodenklassifizierung bilden kann. Siehe auch die Bemerkungen von *Robinson* in den Groninger Verhandlungen, 1926, Teil A, Seite 170—173.
- 9) Siehe das Referat von *Page* in den Groninger Verhandlungen 1926, Teil A, Seite 207—231.
- 10) *A. N. Sokolowski*, Transactions of the Institute of Fertilizers, Nr. 13, Moskau 1923. Nach *Ramann*, Zeitschr. f. Pflanzenern. und Düngung, Teil A, Wissenschaftlicher Teil, Band III, 1924, Seite 263.
- 11) Groninger Verhandlungen 1926, Teil A, Seite 153—169.
- 12) Siehe Internationale Mitteilungen für Bodenkunde, Band XII, 1922, Seite 115 ff.; weiter: „Base Exchange in Soils“, Transactions of the Faraday Society, Nr. 60 Vol. XX, Part. 13, April 1925; und „Der Sättigungszustand des Bodens; A. Mineralböden (Tonböden)“, Zeitschr. f. Pflanzenern. u. Düngung, Teil A, Band IV, Seite 137—158.
- 13) Siehe die pH-V-Kurven auf Seite 240 der Comptes Rendus de Prague, 1922.
- 14) Siehe Anmerkung (11).
- 15) Landwirtschaftliche Versuchsstationen, Band 104, Seite 199—201.
- 16) Groninger Verhandlungen 1926, Teil A, Seite 25—28.

N a c h s c h r i f t (September 1926).

100 g lufttrockner Boden wurde mit 250 cc N KCl-Lösung ein Stunde geschüttelt und filtriert; das Filtrat wurde mit 0,1 N NaOH-Lösung titriert und auf $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ untersucht. Weiter wurde pH sowohl in der wässrigen als in der KCl-Suspension bestimmt (100 g Boden mit 250 cc Flüssigkeit).

Nº. B	cc 0,1 n NaOH auf 100 g Trockensubstanz berechnet.	pH in der Suspension		% $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ auf Trockensubstanz.
		H ₂ O	KCl	
1691a	9.7	4.2	3.6	0.023
2330	11.7	4.1	3.9	0.014
1697	18.7	4.8	3.9	0.034
1724a	9.0	4.6	3.9	0.024
2329	2.6	5.0	4.3	0.005
1690a	1.0	5.0	4.6	0.004
1939	0.5	6.2	5.2	0
1718a	0.4	5.9	5.5	0
1698	0.5	6.8	6.0	0
1937	1.0	7.4	6.8	0

Nur in den stark sauren KCl-Suspensionen erscheint Al (und Fe) in Lösung. In dieser Beziehung sei auf eine Arbeit von *Line* hingewiesen (*Aluminium and acid soils by J. Line, J. of Agr. Science, Vol. XVI, 1926, 335—364*; siehe insbesondere die Kurve auf Seite 340). Für die gebrauchten Bodenproben, siehe z. T. Teil A. Die ausführlichen Resultate werden später von *van der Spek* und mir veröffentlicht.

ANLAGE V.

ÜBER DIE VERSCHIEDENEN METHODEN ZUR BESTIMMUNG VON S UND V

von

Dr. A. A. J. von 'Sigmond, Budapest.

Nach dem Übereinkommen mit Dr. D. J. Hissink, beschränkt sich mein Referat nur auf jene Arbeiten, welche sich mit der Bestimmung der Werte „S“, resp. „V“ beschäftigen. Dies sind namentlich die Arbeiten von Gedroiz, Hissink und von 'Sigmond, bezüglich der Bestimmung der austauschbaren Kationen im Boden, deren Summe in Milligrammaequivalenten auf 100 g Boden bezogen ausgedrückt und durch Hissink mit „S“ bezeichnet wurde. Sodann die Arbeiten von Gedroiz, Gehring, Hissink und von 'Sigmond bezüglich der Bestimmung des Sättigungsgrades des Bodenabsorptionskomplexes, durch Hissink mit „V“ bezeichnet und nach der Formel: $V = \frac{100S}{T}$ berechnet, in welcher Formel „T“ die Gesamtmenge der Aequivalente an Metallkationen resp. H-Ionen bedeutet, welche der Boden überhaupt zu binden vermag, und welchen Wert Gedroiz als „Absorptionsvolumen“, („Volume of absorption“) kennzeichnet. Folglich ist der „Grad der Ungesättigung“ („Degree of unsaturation“) nach Gedroiz = $100 - V$.

Wie ich schon bei meiner Erinnerung an unser verstorbene Ehrenmitglied und Altmeister Prof. Ramann erwähnte, röhrt der Begriff des absorptiven Sättigungszustandes von Ramann her, und er war es, der bei der ersten Zusammenkunft der II. Internationalen Kommission in München am 23. April 1914, zuerst eine Methode für die Bestimmung der austauschbaren Basen in Boden vorschlug¹⁾. Sodann gibt er auch eine Methode zur Bestimmung der Maximalabsorption an, welche dem Prinzip der Gedroiz-schen Methode ziemlich nahe steht. Die Gedroiz-schen Untersuchungen waren bis zur letzten Zeit zur Förderung dieser Frage in weiteren Kreisen wertlos, denn erst im Jahre 1923 wurden seine, in russischer Sprache veröffent-

lichten Abhandlungen von Dr. S. A. Waksman in die englische Sprache übertragen und von C. S. Scofield im Oktober dess. Jahres durch Mimeographie vervielfältigt, um sie für die Bodenkundler der Vereinigten Staaten Nordamerikas zugänglich zu machen. Die europäischen Gelehrten nahmen noch später von diesen Arbeiten Kenntniss und eine kurze Zusammenfassung liegt uns in dem „Verhandlungen Teil A“, von H. J. Page in englischer Sprache vor.

Schon im Jahre 1922 war die Methode von Hissink zur Bestimmung von *S* publiziert, während die Methoden von Gedroiz den Teilnehmern der Internationalen Konferenz in Rom im Jahre 1924 noch unbekannt waren.

Ich selber befasste mich schon von dem Jahre 1914 an mit ähnlichen Fragen und habe während der Kriegsjahre meine ähnlichen Erfahrungen in der Ungarischen Akademie für Wissenschaften in ungarischer Sprache, und in einem kurzen Bericht in der Prager Konferenz 1922, wie auch in einem etwas ausführlicherem Bericht in Rom 1924 in deutscher Sprache veröffentlicht. Aber auch hier wurde nicht viel über die Methodik verhandelt. So kam es, dass bis zur jüngsten Zeit eigentlich nur die Methoden von Dr. D. J. Hissink zugänglich waren. Aus diesem Grunde werde ich bei der Besprechung dieser Methoden von den Methoden Hissink's ausgehen und die Beschreibung der anderen Methoden den Hissink-schen angliedern. Und da es sich hier um zwei Werte handelt, werde ich zuerst die Bestimmungsmethoden für den Wert „*S*“, und dann die Methoden für den Wert „*V*“ besprechen.

I. Die Methoden zur Bestimmung der Gesamtmenge der austauschbaren Kationen, d.h. des Wertes „*S*“.

Die Methode von Dr. Hissink geht von dem Grundgedanken aus, dass, nachdem das NH_4Cl das CaCO_3 im Boden beträchtlich zersetzt, das NaCl hingegen kaum diese Wirkung hat, für die Bestimmung des austauschbaren Ca und Mg eine NaCl -Lösung benutzt werde, während für die Alkalien die NH_4Cl -Lösung verwendet werden kann. Ferner hat er gefunden, dass, nachdem die holländischen Böden im Durchschnitt 79 Aequ. $\text{Ca} : 13$ Aequ. $\text{Mg} : 2$ Aequ. $\text{K} : 6$ Aequ. Na enthalten, es gewissermassen gerechtfertigt ist, sich mit der Bestimmung des Ca zu begnügen und den Wert „*S*“ daraus zu berechnen.

Dabei wird das austauschbare Ca-Aequivalent zu rund 80 % angenommen und auf Grund obigen Verhältnisses der Wert „S“ berechnet. Er betont aber, dass er diese Werte nur annäherungsweise annimmt, da selbstverständlich noch zu prüfen wäre, ob dieses Verhältnis den Tatsachen entspricht, d. h. ob dieses Verhältnis in anderen Bodenarten, welche nicht Salzböden sind, sich bestätigen wird. In Salzböden ist natürlich die Bestimmung der vier Kationen nicht zu umgehen.

Meine Bedenken bezüglich der Methode von *Hissink* habe ich in meiner diesbezüglichen Abhandlung kurz dargelegt. Aus diesen Angaben scheint hervor zu gehen, dass:

1. die Menge des Ca im 2. Liter NaCl besonders bei Böden, die an CaCO₃ resp. CaSO₄ reich sind, oft nicht unbeträchtlich ist;

2. die Aequ.Prozent-Zahl für Ca nicht nur bei Alkaliböden (Salzböden) sondern auch bei nicht salzhaltigen Böden ziemlich unter 80 % sinken kann. Ich möchte hier bemerken, dass sich selbst bei dem holländischen Bodenmuster Nummer 1458 herausstellte, dass Mg selbst die Aequ.-Menge von Ca übertrifft. Der aus dem Ca Aequ. berechnete „S“-Wert betrug: 12.2, dagegen ergab die ausführliche Analyse ein „S“ von: 29.2; worin der Ca-Aequ. nur 34.0 % ausmacht. *Kelley* fand als Durchschnitt von 7 neutralen Böden aus Californien für die Ca-Aequ. nur 63 %, für saure Böden oft noch viel weniger²⁾.

Es scheint mir also die bequeme Methode, den Wert „S“ aus den Aequivalenten des Ca zu berechnen, sehr unsicher zu sein. Wir können also die ausführliche Bestimmung der einzelnen Kationen kaum umgehen. Das bedeutet, dass, wenn wir nach *Hissink* vorgehen wollen, wir nicht nur die NaCl-Lösung, sondern auch die NH₄Cl-Lösung zubereiten und in der ersten das Ca und Mg, in der zweiten das K und Na bestimmen müssen.

Das macht also die Methode von *Hissink* ziemlich kompliziert.

Die Methode von *Gedroiz* ist in drei Variationen angegeben. Die sogenannte „Allgemeine Methode“ hat *Page* in den Verhandlungen, Teil A, auf S. 216, die „Vereinfachte Methode“ auf S. 217 beschrieben. Die dritte Methode besteht in der Behandlung des Bodens mit 0.05 n HCl und ist im Referat von *Page* auf S. 224 kurz erwähnt. Aus der Arbeit von *G. Milne*: „The Effect of regulated treatment with hydrochloric acid upon the „Lime-Requirement“ of a mineral subsoil“ (in den „Verhandlungen, Teil A“ S. 126—133) geht zur Genüge hervor, dass

selbst sehr schwache Salzsäure den Absorptionskomplex, — wenn auch nur teilweise, — zerstört. Ferner fand *Kelley* in seiner schon oben zitierten Arbeit (S. 29), dass, wenn der Boden mit noch mehr verdünnter Salzsäure, als es *Gedroiz* vorschreibt, extrahiert wurde, der Absorptionskomplex, mehr oder minder, aber stets angegriffen wurde. Auch die Erfahrungen von *Bobko* und *Askinasi*, auf welche ich später zurückkommen werde, beweisen zur Genüge, dass die von *Gedroiz* vorgeschriebene 0.05 *n* HCl den Absorptionskomplex in verschiedenem Grade, jedoch stets zersetzt.

Demzufolge denke ich die letzte Methode von *Gedroiz* überhaupt ausschalten zu müssen.

Was nun die sogenannte „Allgemeine Methode“ betrifft, ist diese sehr umständlich und zeitraubend. Der Grundgedanke liegt darin, dass man mit einer normalen Ammoniumchlorid-Lösung den Boden beschickt, gut durchschüttelt und über Nacht absetzen lässt. Dann wird ein Teil der Lösung abgehoben, der Rückstand mit frischer NH₄Cl-Lösung versetzt, und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis die letzte Lösung keine Ca-Reaktion mehr zeigt. Von jedem abgehobenen Anteil wird ein entsprechender Teil zur Analyse der Gesamtmenge der austauschbaren Kationen (Ca, Mg, K, Na) gesammelt und nach Beendigung der Extraktion durchgemischt und analysiert. Inzwischen werden auch noch die einzelnen Fraktionen untersucht, um den Verlauf des Basenaustausches verfolgen zu können. Zum Schlusse wird noch der mit Ammonium saturierte Boden untersucht.

Die Methode dient also nicht für analytische Zwecke, ob zwar sie für ein Studium sehr lehrreich sein mag.

Für analytische Zwecke hat *Gedroiz* seine „vereinfachte Methode“ ausgearbeitet. Bei dieser werden 25 g lufttrockener Boden mit 250 cc *n* NH₄Cl-Lösung einige Minuten geschüttelt, stehen gelassen, nach der Klärung die klare Lösung möglichst vollständig durch ein Filtrierpapier Nr. 602 von Sch. und Sch. mit 22 cm Durchmesser filtriert und in einem Stutzen von 500 cc Inhalt gesammelt. Die Hälfte der Lösung wird zur Bestimmung der Gesamtmenge an austauschbaren Kationen in ein separates Becherglas gebracht, während je 50 cc für die Bestimmung des Ca, Mg, resp. K, Na, benutzt und der Rest weggeschüttet werden. Sodann wird die Gesamtmenge des zurückgebliebenen Bodens mit 200 cc *n* NH₄Cl-Lösung auf

das Filter gebracht. Von der abfliessenden Lösung werden 100 cc in das Sammelgefäß gebracht, das übrige weggeschüttet. Nachher wird mit weiteren 200 cc $n\text{ NH}_4\text{Cl}$ -Lösung auf dem Filter gewaschen und stets werden 100 cc zum gesammelten Filtrat gegeben und der Rest weggeschüttet. Dies wird so lange wiederholt, bis das Filtrat frei von Ca ist. Nach Gedroiz wird dies gewöhnlich bei der 5—10-ten Behandlung erreicht. Dann wird das gesammelte Filtrat durchgemischt und analysiert. Die erhaltenen Werte, mit 2 multipliziert geben die Gesamtmenge der ausgetauschten Kationen in 25 g Boden an. Will man die zuerst ausgetauschten Mengen nicht berücksichtigen, so genügt 10 g Boden und die gesamten Filtrate können zusammen aufgefangen werden.

Immerhin scheint mir die Ausführung dieser Methode, auch in der einfachsten Art ziemlich schwierig und zeitraubend, denn die letzten Spuren von Ca können nur nach mehreren Tagen ausgezogen werden. Besonders ist dies der Fall, wenn der Boden merklich CaCO_3 enthält. Ich selbst habe noch in den Jahren 1915—1916 ähnliche Versuche ausgeführt, deren Ergebnisse in meiner Abhandlung auf der Konferenz in Rom angegeben wurden. Ich habe dabei das Verdrängungsverfahren mit $n\text{ NH}_4\text{NO}_3$ benutzt, und benötigte dabei etwa 10—11 Tage, — wobei täglich ungefähr 1500 cc den Boden passierten, — bis das Ca in dem letzten Aufguss nur mehr in unbestimmbaren Mengen vorzufinden war. Es hat sich aber herausgestellt, dass die austauschbare Menge an Ca, Mg, K und Na schon in den zwei ersten Tagen ausgezogen war u. zw. aus 50 g Boden. Dies habe ich mit zwei verschiedenen, karbonatreichen Böden ausgeführt. Auch die Untersuchungen von Hissink³⁾ lassen vermuten, dass schon 1 Ltr. n Lösung genügt, um das austauschbare Ca dem Boden zu entziehen, und die weiter ausgezogenen Mengen nur vom CaCO_3 -Gehalt herrühren.

Auch Kelley hat gefunden, dass der Austausch mit $n\text{ NH}_4\text{Cl}$ schon früher, — namentlich mit 1. Liter, — erreicht wird⁴⁾.

Kelley selbst hat die Methoden von Gedroiz und Hissink verknüpft und eine expeditivere Methode, als Gedroiz ausgearbeitet. Seinem Verfahren soll also besondere Aufmerksamkeit geschenkt und es möge hier kurz beschrieben werden:

25 g luftrockener Boden werden mit 250 cc $n\text{ NH}_4\text{Cl}$ -Lösung in einer Flasche gut durchgeschüttelt und über Nacht in einen Trockenschränke von 70° C. gestellt. Den nächsten

Morgen wird die Lösung filtriert und der Bodenrückstand auf dem Filter mit $n\text{ NH}_4\text{Cl}$ -Lösung solange nachgewaschen, bis 1000 cc Lösung abgeflossen sind. 800 cc der Lösung werden in einer gewogenen Porzellanschale auf dem Wasserbade eingeengt, mit etwa 50—75 cc conc. HNO_3 weiter verdampft und getrocknet. In dieser Weise wird NH_4Cl zersetzt und der Rückstand enthält die Niträte der Basen mit etwas SiO_2 . Der trockene Rückstand wird deshalb 2—3 Mal mit conc. HCl aufgenommen und zur Trockene eingedampft, dann von dem abgeschiedenen SiO_2 , wie üblich befreit und sämtliche Kationen in der HCl -Lösung bestimmt.

Es ist zu bemerken, dass *Kelley* in sauren Böden nicht nur Ca, Mg, K und Na, sondern stets noch Al und Mn, in zwei Proben sogar auch Fe bestimmte. In einzelnen Fällen konnte er Fe in der NH_4Cl -Lösung sogar in merklichen Mengen vorfinden, bei neutralen, sowie alkalischen Böden waren aber die letztgenannten Kationen (Al, Mn und Fe) nicht nachweisbar.

Der auf dem Filter zurückgebliebene Boden wird sodann mit dest. Wasser bis zum Verschwinden der Cl^- -Reaktion ausgewaschen, in einen Destillationskolben übertragen, mit 400 cc Wasser und 50 cc conc. NaOH versetzt und das hierbei freiwerdende Ammoniak überdestilliert und bestimmt. Hier ist allerdings ein geringer Verlust an Ammoniak, verursacht durch Hydrolyse, nicht zu umgehen und das Filtrieren wird gegen Ende des Auswaschens stets langsamer. Es ist wohl zu bemerken, dass die Menge von Ammoniak theoretisch mit der Gesamtmenge der ausgetauschten Basen, d. h. mit „S“ äquivalent sein dürfte. Wenn wir die zahlreichen Analysen von *Kelley* prüfen, so finden wir, dass die absorbierte Menge von Ammoniak stets etwas kleiner ausfällt, als die aus den ausgetauschten Kationen berechnete Summe der Äquivalente. Doch fällt die Annäherung in den meisten Fällen genügend auf, um daraus die Folgerung ziehen zu können, dass hier nur die Metall-Kationen durch Ammonium ausgetauscht werden, aber nicht auch etwa das H. Falls er aber mit saurem Boden eine 0.04 $n\text{ Ca(OH)}_2$ -Lösung bei 70° C versetzte und nach einigen Stunden filtrierte, sodann mit Ca(OH)_2 -Lösung von derselben Konzentration auswusch, dann aber den Überschuss der Ca(OH)_2 -Lösung mit dest. Wasser entfernte und den so erhaltenen Ca-Boden mit NH_4Cl -Lösung, wie oben beschrieben, behandelte und das ausgetauschte Ca resp. NH_4 bestimmte, war die Menge des im

Boden gebundenen Ca stets viel höher, als das absorbierte (NH_4), resp. der Wert „S“. Daraus kann vorderhand nur der Schluss gezogen werden, das wahrscheinlich das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bezüglich des H-Austausches sich anders verhält, als das NH_4Cl .

Wie wir sehen, ist in der Methode von *Kelley* ein neues Verfahren für die Bestimmung von „S“ entstanden, welches prinzipiell von den früheren sich darin unterscheidet, dass hier die Gesamtmenge der austauschbaren Kationen auf einmal bestimmt werden kann und, dass diese Bestimmung ziemlich einfach durchzuführen ist.

Bevor ich *Kelley's* recht lehrreiche Abhandlung verlasse, möchte ich die Aufmerksamkeit noch auf eine Begleiterscheinung lenken. Schon *Gedroiz* hat in seiner Abhandlung: „The Absorbing Capacity of the Soil and Soil Zeolitic Bases“, (Nr. 4 in dem Referate von *Page*) angegeben, dass nach den Versuchen von *A. Stolgane* (russisch publ.) wie auch aus einigen Erfahrungen von *G. André* es bewiesen ist, dass auch conc. NH_4Cl - resp. NaCl -Lösungen nicht nur aus den Zeolithen, sondern auch aus verschiedenen anderen unverwitterten Mineralien Kalium frei machen können. *Kelley* hat nun mit seiner Methode einen Hornblende-Gabbro und einen Schiefer behandelt, und aus diesen bestimmte Mengen Ca, Mg, K und Na ausgezogen. Wenn auch die Menge dieser Kationen weit hinter der Menge der austauschbaren der aus denselben Gesteinen entstandenen Böden zurückblieb, so ist dennoch die relative Menge der Aequivalente der verschiedenen Kationen annährend dieselbe gewesen. Dies deutet also an, dass man in diesem Falle nicht absolut genaue Angaben für die austauschbaren Kationen des Bodens erwarten kann, sofern man nicht den Rohton für sich allein untersucht. Aber auch in diesem Falle ist ebenso nach *Gedroiz*, wie auch nach *Kelley* die Gesamtmenge der austauschbaren Kationen nicht nur im Rohton zu finden, wenn auch die Menge der Austausch-Kationen in den größeren Fraktionen weit geringer ist. Auch haben beide Forscher voneinander unabhängig bewiesen, dass sich durch die mechanische Zerkleinerung der größeren Partikeln die Menge der Austausch-Kationen nicht bemerklich änderte.

Gedroiz und *Kelley* beheben die störende Wirkung des CaCO_3 -Gehaltes in der Weise, dass sie den Karbonatgehalt des Bodens vor und nach der Behandlung mit der NH_4Cl -Lösung bestimmen und aus der Differenz die Menge des

zersetzen CaCO_3 berechnen. Der Unterschied zwischen den Verfahren der zwei Gelehrten liegt nur darin, dass *Gedroiz* bei seinem Verfahren sozusagen die ganze Menge des CaCO_3 durch die wiederholte Behandlung des Bodens mit NH_4Cl zersetzt; hingegen wird bei der Methode von *Kelley* ein beträchtlicher Teil des CaCO_3 nicht angegriffen. Aber eben *Kelley* hat bemerkt, dass für den Fall, dass der Boden sehr reich an CaCO_3 ist, die Methode von *Gedroiz* besser zu entsprechen scheint. Wenn endlich der Boden CaCO_3 und MgCO_3 oder CaSO_4 enthält, so scheint keine der erwähnten Methoden zu entsprechen.

Bezüglich des MgCO_3 -Gehaltes im Boden behaupten *Mac Intire*⁵⁾ und *Hissink*⁶⁾, dass MgCO_3 im Boden nur vorübergehend vorhanden sein dürfte. Allein meine Erfahrungen, welche ich schon in Rom veröffentlichte und seitdem noch einige neueren Erfahrungen, verstärken die Vermutung, dass, wenn auch in den meisten Fällen das MgCO_3 in dem Boden keine merkliche Rolle spielt, doch in einzelnen Fällen positive Kennzeichen für Anwesenheit von MgCO_3 vorhanden sind.

Was endlich die gipsführenden Böden anbelangt, so kann nur im allgemeinen festgelegt werden, dass für diese Böden keine der genannten Methoden in der beschriebenen Weise anwendbar scheint.

Ich möchte mich noch mit der BaCl_2 -Methode, welche ich in meinem Referat erwähnte und welche ich seither gründlich studiert habe, hier kurz beschäftigen. Da, wie bekannt, die Austauschgeschwindigkeit des Ba-Kations eine grössere, energischere ist, als die der oben erwähnten, und man auch mit einer einzigen Lösung alle vier Kationen bestimmen zu können hoffte, haben wir in meinem Laboratorium die Methode näher geprüft. Dabei fanden wir: 1. dass sich die verhältnismässig geringen Mengen an Ca neben den im Überschuss vorhandenen grossen Mengen Ba analytisch nur ungenau bestimmen lassen, und 2. dass die $n \text{ BaCl}_2$ -Lösung das CaCO_3 und CaSO_4 noch viel mehr als die NaCl -Lösung zersetzt.

Die bekannten analytischen Methoden sind für den Fall ausgearbeitet, bei welchem man viel Ca neben wenig Ba zu bestimmen hat. Die eine Methode beruht auf der Fällung des Ba mit H_2SO_4 , die andere auf der Fällung des Ba in essigsaurer Lösung mit ammoniakalischem Ammonchromat. In beiden Fällen entstehen bei Verwendung von $n \text{ BaCl}_2$ -Lösung grosse Mengen

von Niederschlägen, die auch Ca in sich schliessen und harnäckig zurückhalten. Bei der BaSO_4 -Methode kann ein Teil des eingeschlossenen CaSO_4 durch conc. HCl ausgelaugt werden, aber bei den hier in Frage kommenden Verhältnissen ist das nicht ausreichend, wie aus folgenden Versuchsergebnissen zu entnehmen ist.

Es wurden je 50 cc $n\text{BaCl}_2$, also 5.3 g BaCl_2 mit 2 cc CaCl_2 -Lösung, in welcher genau 0.0416 g CaO entsprechendes CaCl_2 gelöst war, vermischt und das Ba durch überschüssige H_2SO_4 gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde mit HCl verschiedener Stärke behandelt, wobei sich für CaO folgende Werte ergaben;

Mit conc. HCl	0.0374 g CaO
„ 1 : 1 verdünnte HCl	0.0356 „ „
„ 1 : 3 „ „	0.0342 „ „
„ 1 : 5 „ „	0.0337 „ „

also in *keinem* Falle den zugesetzten: 0.0416 g CaO entsprechend.

Bei den Versuchen mit $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ wurde, wie folgt, verfahren: Zu einer Lösung von CaCl_2 mit einem Gehalte von 0.2616 g CaO wurden 50, 100, resp. 500 cc $n\text{BaCl}_2$ zugesetzt, mit einem Gehalte von 5.3, 10.41, resp. 52.7 g an BaCl_2 . Für CaO wurden nach dem Abscheiden des Ba folgende Werte gefunden;

Bei 0 g BaCl_2	0.2616 g CaO
„ 5.3 „ „	0.2609 g „
„ 10.41 „ „	0.2559 g „
„ 52.7 „ „	0.2008 g „

Es scheint mir also unter den hier in Frage kommenden Verhältnissen diese analytische Methode nicht entsprechend zu sein.

Nachdem wir also auch die BaCl_2 -Methode aufgeben mussten, hatten wir noch untersucht, wie sich andere, noch in Frage kommende Salze gegen CaCO_3 und CaSO_4 verhalten. Wir haben stets im Überschuss frisch gefälltes CaCO_3 bzw. CaSO_4 mit je einem Liter n -Lösung, nach dem Prinzip der Methode Hissink behandelt. Es gingen folgende Mengen in die verschiedenen Lösungen über:

	CaCO ₃	CaSO ₄
Destilliertes Wasser	0.0011 g	0.2030 g
n NaCl	0.0073 „	1.1890 „
	0.0078 „	
n NH ₄ Cl	0.5022 „	nicht bestimmt
n (NH ₄)C ₂ H ₅ O ₂ (Acetat)	19.2060 „	50.62 g
	19.1340 „	
n NaC ₂ H ₅ O ₂ (Acetat)	0.1173 „	1.317 „
n BaCl ₂	0.129 „	2.25 „
	0.112 „	
n FeSO ₄	0.3587 „	1.04 „

Aus diesen Angaben geht klar hervor, dass von den untersuchten *n*-Lösungen das CaCO₃ vom NaCl am wenigsten angegriffen wird. Für CaSO₄ kann leider *keine* Lösung in diesem Sinne verwendet werden. Wir befassen uns nun mit der gleichzeitigen Bestimmung der Anionen und haben für CaSO₄ schon gute Werte erhalten, allein mit den Karbonaten scheint die Sache noch unsicher zu sein.

II. Die Methoden zur Bestimmung des Sättigungsgrades, d. h. des Wertes „V“ und $V = \frac{100S}{T}$.

Ich will hier wieder mit der Methode von Hissink beginnen. Sie beruht auf dem Prinzip, dass man zunächst „S“ bestimmt, sodann zur Bestimmung von „T—S“ nach Zusatz verschiedener, im Überschuss angewandter Baryt-Lösungsmengen die frei gebliebene Menge von Baryt in gewöhnlicher Weise zurücktitriert und aus den dabei gewonnenen Diagrammen die zur Sättigung angewandte Menge an Baryt in Äquivalente umrechnet. Dadurch erhält man die Äquivalente „T—S“, und: „S + (T—S)“ gibt den Wert „T“ an. Wir haben in unserem Laboratorium die Methode geprüft und analytisch für genau befunden. Allein wie aus meiner Verhandlung zu Tage tritt, haben wir auch konduktometrisch, mit Baryt direkt titriert und viel kleinere Werte für „T—S“ erhalten.

Die Methode haben wir folgendermassen ausgeführt: 2 g des Bodens, unter 0.2 mm Durchmesser, werden mit 50 cc dest. Wasser in das für die Titration bestimmte Gefäss gebracht, und bei öfterem Durchschütteln 6—12 Stunden stehen

gelassen. Nach gründlichem Schütteln wird die Leitfähigkeit der Bodensuspension bestimmt. Hierauf werden aus einer mit 0.01 cc Einteilung versehener Mikrobürette je 0.05—0.10 cc $n/_{10}$ Ba(OH)₂ zugesetzt und die Leitfähigkeit nach jeder Zugabe bestimmt. Die näheren Details über die Verlässlichkeit der Methode werden später publiziert.

Nach den Versuchsergebnissen, welche Hissink in seinen Abhandlungen⁷⁾ darlegt, liegt kein Zweifel vor, dass für den Fall, dass ein Überschuss von Baryt-Lösung dem ungesättigten Boden zugesetzt wird, die in der klarfiltrierten Lösung gefundenen Mengen des freien Ba(OH)₂ die komplementären Werte der im Boden zurückgehaltenen Ba-Kationen darstellen. Es ist nun fraglich, ob hier nicht zwei verschiedene Absorptionserscheinungen vorliegen: eine, welche den Boden eben chemisch sättigt und eine weitere Absorption, welche sich vielleicht nur auf rein physikalische Ursachen zurückführen lässt, und welche sich nach dem Charakter der Base ändern kann.

Wir haben nämlich mit dem Boden Nr. 3, wie in meiner Abhandlung S. 60 angegeben ist, die Bestimmung von „S“ auch nach Kelley ausgeführt und die Menge der hierbei absorbierten NH₄-Kationen in Milligr.Aequ. für 100 g Boden direkt bestimmt und dafür 28.6 gefunden, während nach der Methode von Hissink derselbe Boden 28.1 lieferte. Wenn wir aber in derselben Weise mit BaCl₂ den Boden sättigten, und die zurückgehaltene Menge an Ba bestimmten, fanden wir 50.3. Bei demselben Boden fanden wir nach Tabelle 3 meiner Abhandlung „T“ nach Hissink berechnet 76.1, konduktometrisch bestimmt 54.2, also mit der konduktometrischen Titrierung erhielten wir einen Wert, welcher der absorbierten Ba-Menge ziemlich nahe steht.

Es bleibt nun die Frage offen, ob BaCl₂ fähig ist die Gesamtmenge des absorbierten Wasserstoffs auszutauschen. Es ist gut bekannt, dass wenn wir saure Böden mit Neutralsalzlösungen versetzen, die Boden-Lösung oft saurer wird, als sie war. Darauf beruht nicht allein die *Daikuvara-Kappen'sche* Bestimmung der „Austauschazidität“ resp. „Hydrolytischen Azidität“, sondern auch die Methode von Gedroiz, mit welcher er den Grad der Ungesättigtheit, d. i. die Menge des absorbierten H im Boden bestimmt. Allein sein Verfahren beruht nicht auf der Bestimmung des absorbierten Ba, sondern er behandelt den Boden solange mit *n* BaCl₂-Lösung bis die filtrierte Lösung mit Me-

thylorange neutral reagiert, sodann wird in der gesammelten Lösung die Azidität bei Verwendung von Methylorange bestimmt und der entsprechende Wert in H resp. Ca Aequ. berechnet. Die Gedroiz-sche Methode ist also auch eine direkte Bestimmung von „T—S“, wie die oben erwähnten; sie ist auch mit der Daikuhara-Kappen-schen Austauschaziditäts-Bestimmung nahe verwandt. Sie basiert aber in zwei Hinsichten nur auf Vermutungen. 1. hat Gedroiz nicht bewiesen, dass durch BaCl_2 nicht nur die austauschbaren Basen, sondern auch das im Humus-Zeolith-Komplex absorbierte H *vollständig* ersetzt werden kann; 2. ist er davon ausgegangen, dass, wenn die Boden-Lösung mit Methylorange überhaupt nicht sauer reagiert, der Boden gesättigt sein muss.

In der Zeitschr. f. Pflanzenern. u. Düng. VI. Bd. Teil A, Heft 2/3 (S. 99) erschien unlängst eine Abhandlung von E. W. Bobko und D. E. Askinasi: „Bestimmung der Absorptionskapazität und des Ungesättigtheitsgrades der Böden“ betitelt, welche den 1.ten Punkt klären soll. Nach den mitgeteilten Angaben scheint es bewiesen zu sein, dass BaCl_2 nicht nur die Basen, sondern auch H *vollständig* austauschen mag. Allein die Beschreibung der Kontrollmethode fehlt; es wird nur auf S. 105 darauf hingewiesen, dass die Bestimmung der Kapazität durch die Verdrängungsmethode mit $n \text{NH}_4\text{Cl}$ bestimmt wurde. Das würde also die Methode von Gedroiz vermuten lassen und in diesem Falle fragt es sich, ob der Grad der Ungesättigkeit auch mit der hierfür von Gedroiz ausgearbeiteten Methode bestimmt wurde?

Die Methode für die Bestimmung der Gesamtkapazität ist der Methode ähnlich, welche wir im erwähnten Falle mit BaCl_2 ausführten, und welche Methode in unserem Falle einen Wert für „T“ ergab, der dem durch das konduktometrische Verfahren erhaltenen Werte nahelag.

Die im 2.ten Punkt erwähnte Frage ist jedoch noch nicht *vollständig* geklärt und damit fehlt es auch der ersten Frage an Sicherheit. Denn Gedroiz benützt bei der Bestimmung der Ungesättigkeit des Bodens die Titrierung des filtrierten BaCl_2 mit Methylorange. Bei Böden, wo die Lösung einen pH-Wert über 7 aufweist, versagt diese Methode vollkommen. Es können Böden vorkommen, in welchen der Absorptionskomplex nicht allein H, sondern zugleich auch Na-Kationen enthält. Letztere neigen zur Hydrolyse und können in gewissem Grade die

H-Ionenkonzentration der Bodenlösung herabsetzen. Wenn wir die Formel von *Page* benützen:

$$\left[\frac{Ac}{qNa} \right]_{(100-x-q)H}^{xR}$$

so ist diese Auffassung klar. Tatsächlich hat sich bei unseren Versuchen herausgestellt, dass in den ausgelaugten Alkaliböden, welche nach der Beschreibung von *Gedroiz* den sogenannten „*Solotii*-Böden entsprechen dürften, der Absorptionskomplex obiger Formel entspricht. In der Tabelle III meiner Abhandlung sind die mit Nr. 4, 5 und 6 bezeichneten Böden von diesem Typus. Sie sind alle als noch ziemlich ungesättigt zu betrachten, trotzdem ihr pH-Wert dem Neutralpunkt nahe steht. Sogar bei Nr. 6 mit pH = 8.9, kann der Boden, als entschieden ungesättigt angesehen werden. In diesem Falle kann die Methode *Gedroiz* nicht angewandt werden, denn die BaCl₂-Lösung dieser Böden reagiert mit Methylorange nicht sauer, sondern direkt alkalisch. Mit der Methode von *Bobko* und *Askinasi* jedoch dürften immerhin noch gute Werte für „T“ zu erhalten sein, wenn der vollkommene Austausch für Ca resp. H sicher festgestellt werden könnte. Dies muss also noch geprüft werden.

Um zu erfahren, ob bei dem Verfahren von *Hissink* tatsächlich eine weitere Absorption, welche mit der Neutralisation des Absorptionskomplexes nichts zu tun hat, vorkommt, hat mein Assistent *J. di Gleria* mit chemisch indifferenten, resp. neutralen, aber grosse Absorptionsoberfläche besitzenden Materialien wie „*Carboraffin*“, „*Carbo animalis*“, reines SiO₂-Gel und neutraler, künstlicher Ca-Zeolith verschiedene Absorptionsversuche angestellt, deren Ergebnisse er demnächst publizieren wird. Hier möchte ich nur erwähnen, dass alle vier genannten Materialien sich mit der konduktometrischen Titration als ganz neutral erwiesen hatten. Dagegen haben nach dem Verfahren von *Hissink* je 10 g, folgende Mengen n/10 Ba(OH)₂ absorbiert:

10 g	Carboraffin	17.5	cc
10 ..	Carbo animalis	8.0	„
10 ..	Ca-Zeolith Nr. 5	6.3	„
10 ..	SiO ₂	2.4	„

Wenn er aber verschiedene Basen verwendete, so fand er für 10 g Carboraffin bei:

n/10 Ba(OH) ₂	17.5	cc
n/10 Ca(OH) ₂	14.3	"
n/10 NH ₄ (OH)	0.25	"

Dies steht mit dem *Ramann*-schen Befunde im vollen Einklang und beweist zumal, dass die Methode *Hissink* für die Bestimmung von „*T—S*“ zu hohe Resultate liefern muss.

Endlich sei noch die Methode von *A. Gehring*, *A. Peggau* und *O. Wehrmann*, wie sie in der Abhandlung (S. 156 dieser Verhandlungen, Teil A) beschrieben ist, kurz besprochen. Das Prinzip der Methode besteht darin, dass der Boden mit Ca(OH)₂-Lösung übersättigt wird, der Überschuss an Lauge sodann durch Einleiten von Kohlendioxyd bei Anwendung von Phenolphthalein saturiert, das sich eventuell bildende CaHCO₃ durch Erhitzen zersetzt, der so gewonnene Ca-Boden mit NaCl-Lösung nach *Hissink* ausgezogen und in der Lösung das Ca bestimmt wird. Die Menge des austauschfähigen Ca wurde nach *Hissink* ebenfalls ermittelt und aus den gewonnenen beiden Werten konnte der Sättigungsgrad in %-ten berechnet werden. Ich will nicht auf die Details der recht interessanten Abhandlung näher eingehen und mich nur auf die Methodik beschränken. Natürlich spielt auch bei diesem Verfahren die störende Wirkung des CaCO₃ — eventuell noch mehr der Gips-Gehalt — dieselbe Rolle, wie bei der Bestimmung von „*S*“ nach *Hissink*; und dazu kommt noch, dass dem austauschbaren Mg des Bodens kein Augenmerk geschenkt wird. Es ist aber möglich, dass die störende Wirkung der Kalksalze bei beiden Versuchen ähnliche Verschiebung der Werte verursacht und bei der Berechnung des Sättigungsgrades die Fehler zum Teil ausgeglichen werden. Das kann auch eine Erklärung für den Zusammenhang von Kalkbedürfnis und den Werten des Sättigungsgrades geben. Allein in einigen Fällen sind unerklärliche Abweichungen vorhanden, welche vielleicht eben den oben erwähnten Lücken des Verfahrens zuzuschreiben sind.

ZUSAMMENFASSUNG.

Wenn wir nun die prinzipiellen Grundlagen der hier referierten Methoden zur Bestimmung der Gesamtmenge der austauschbaren Kationen: („*S*“), sowie des Sättigungsgrades:

(„ $V = \frac{100 S''}{T}$ “) zusammenfassen wollen, so kommen wir zu folgenden Resultaten:

1. Zur Bestimmung der Gesamtmenge der Austauschkationen („S“) können drei Verfahren in Betracht kommen:

a. die Methode von D. J. Hissink mit n NaCl-Lösung für Ca und Mg und mit n NH₄Cl-Lösung für K und Na. Für beschränkte Bodengebiete kann vielleicht auch die Bestimmung von Ca genügen und für die übrigen Kationen 20 % an Aequ. Gewicht zugeschlagen werden. Die Methode hat sich bei CaCO₃-haltigen Böden oft gut bewährt, allein in jenen Fällen, wo im 2ten Liter der NaCl-Lösung die gelöste Menge des CaO merklich 0.007 g im Liter übertrifft, scheint dies ein Zeichen dafür zu sein, dass der Austausch durch den ersten Liter noch nicht vollkommen vollzogen war. In solchen Fällen ist man nicht berechtigt, die Menge an CaO des 2ten Liters von den des 1ten Liters zu subtrahieren, sondern es dürfte ein weiterer Auszug nützliche Aufklärung geben. In ähnlicher Weise würde sich auch das Vorhandensein von MgCO₃ im Boden kundgeben. Für CaSO₄-reiche Böden versagt die Methode.

b. Die vereinfachte Methode von Gedroiz mit n NH₄Cl-Lösung und auswaschen bis zum Verschwinden der Ca-Reaktion kann für karbonatfreie Böden gut entsprechen, aber wenn im Boden CaCO₃ in merklicher Menge vorhanden ist, scheint das Verfahren sehr langwierig und durch die Notwendigkeit der Bestimmung der Menge an CO₂ vor und nach der Behandlung auch ziemlich kompliziert zu sein.

c. Die von Kelley modifizierte Methode mit dem Auszug des Bodens mit n NH₄Cl scheint viel einfacher und für karbonatfreie Böden eben so gut verwendbar zu sein. Für karbonatreiche, MgCO₃-enthaltende, resp. gipsführende Böden versagt diese Methode ebenso, wie alle anderen. Es scheint mir nur die Bestimmung des absorbierten Ammoniak für den Wert „S“ einfach zu sein und mit dem oben bemerkten Vorbehalt gute Resultate zu liefern. Ob dies auch für karbonatreiche resp. gipsführende Böden gelten kann, sollte noch näher geprüft werden. Wenn wir uns mit der Gesamtmenge der Aequivalente an Austauschkationen d. h. dem Wert „S“ begnügen wollen, so kann dieses Verfahren vielleicht am besten entsprechen. Auch für Alkali-Böden resp. Salzböden würde die

ausschliessliche Bestimmung der Alkalien in der $n\text{ NH}_4\text{Cl}$ -Lösung genügen. Natürlich müssen in diesem Falle die durch ähnliche Zubereitung eines Wasserauszuges gewonnenen wasserlöslichen Alkalien in Abrechnung gebracht werden.

Wenn wir auch nicht auf absolut genaue Werte rechnen können, dürfte diese Methode für die gangbare Analyse vielleicht am besten entsprechen. Ich möchte die Herren bei der Diskussion ersuchen, stets die Erwägung zu ziehen, dass wir für die Beurteilung der Böden eine einfache und leicht ausführbare Methode benötigen und diese Aufgabe nicht mit dem Ziele verwickelter Bodenstudien verwechseln dürfen.

$$2. \text{ Zur Bestimmung des Sättigungsgrades: } V = \frac{100}{T} S$$

kommen vier Verfahren in Betracht:

a. Die Methode von *Hissink*, welche wohl genau ist, aber sich etwas langwierig gestaltet und nach allem Anzeichen zu hohe Werte für „ $T-S$ “, folglich ziemlich herabgesetzte Werte für „ V “ liefert.

b. Die *direkt konduktometrische Methode*, wie das im Laboratorium der Techn. Hochschule in Budapest ausgeführt wird, und welche sich am besten dem gesuchten Neutralisationspunkt annähert. Vielleicht kann derselbe Zweck mit potentiometrischer Titration noch bequemer erreicht werden. Dies sollte noch näher geprüft werden.

c. Die Methode von *Gedroiz* in der von *Bobko* und *Askinasi* modifizierten Form, mit der Sättigung des Bodens durch $n\text{ BaCl}_2$ -Lösung, Auswaschen des überschüssigen BaCl_2 und Austauschen mit $n\text{ NaCl}$ -Lösung nach *Hissink*, dürfte vielleicht auch zum selben Ziele führen. Vergleichende Versuche könnten feststellen, ob diese Methode mit der unter b angegebenen — bei entsprechender Einfachheit und Genauigkeit — gleichwertige Resultate liefert.

d. Die Methode von *Gehring*, *Peggau* und *Wehrmann* scheint mir keine Vorteile gegenüber der Methode von *Hissink*, sub a, zu gewähren und auch hier kommt die rein physikalische Absorption des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zur Geltung, trotzdem dieselbe beim Ca-Kation entsprechend geringer ist, als die des Ba-Kations.

Bei der Diskussion können natürlich die Beziehungen der „ V “-Werte mit dem Kalkbedürfniss des Bodens nicht ausser acht gelassen werden, denn die praktische Bedeutung dieser

Werte ist nicht zu unterschätzen. Jedoch wäre zunächst die Klarlegung der hier aufgeworfenen analytischen Gedanken wünschenswert und durch vergleichende Versuche zuerst eine gangbare, konventionelle Methode auszuarbeiten notwendig, damit wir dann die Beziehungen der einheitlich erhaltenen Analysenwerte mit den praktischen Erfahrungen vergleichen können.

Bei den ungesättigten Alkaliböden resp. Salzböden ist natürlich die Beseitigung der absorptiv gebundenen Alkalien nicht zu vernachlässigen, denn in diesen Fällen dürfte nach meiner Auffassung die Neutralisation mit CaO nur nach der nötigen Entfernung der im Humus-Zeolith-Komplex überschüssig gebundenen Mengen der Alkalikationen ohne Gefahr ausgeführt werden. Ähnliche Versuche werden bei uns in Ungarn demnächst angestellt.

Zum Schluss möchte ich die Vorschläge, welche ich in meiner Abhandlung in drei Punkte zusammenfasste, nach dem oben Dargelegtem etwas näher präzisieren. Nach diesem Referat scheint es mir, für Massen-Analysen in den meisten Fällen zu genügen, wenn wir die Gesamtmenge der austauschbaren Kationen d. h. den Wert „S“ und ferner jene äquivalente Menge H bestimmen, welche die Ungesättigtheit des Bodens verursacht, d. h. den Wert: „T—S“. Für diese Zwecke scheint mir die Bestimmung des durch Austausch im Boden gebundenen NH₄, resp. des durch BaCl₂ ersetzenen H + S, d. h. von: „T“ zu genügen und nach den vorerwähnten Methoden ausführbar zu sein. In solchen Fällen, wo wir noch die einzelnen Austausch-Kationen je nach Bedürfnis bestimmen wollen, scheint mir umgekehrt die direkte Bestimmung der einzelnen Kationen in der *n* NH₄Cl-Lösung am bequemsten zu sein, denn das Ca kann aus der Differenz berechnet werden. Ich möchte also meinen originalen Vorschlag dahin vereinfachen, dass jene Kollegen, welche sich mit dieser Frage beschäftigen, zunächst prüfen möchten, ob diese Methoden zur Bestimmung von „S“, resp. „T“ genügen und sie den wahren Verhältnissen im Boden tatsächlich nahe kommen. Bei diesem Vorgehen wird sich auch die Frage klарstellen, wie und in welcher Ausführung diese hier nur prinzipiell genannten Verfahren sich am besten bewähren, oder ob das eine oder andere durch eine bessere und kürzere Methode ersetzt werden kann. Die Arbeit ist *dringend* zu erledigen, denn um weiter kommen zu können ist es wünschens-

wert, so bald als möglich, zu einer konventionellen Methode zu gelangen. Das wäre auch möglich, wenn wir bis Oktober-November unsere Versuche ausführen und die Resultate zusammengefasst dem Referenten dieser Frage, Herrn Dr. D. J. Hissink zur Verfügung stellen. So könnte vielleicht das ganze Material noch vor dem Kongress an dessen Mitglieder verteilt und dort selbst kurz zusammengefasst gleich zur Diskussion vorgelegt werden.

Mein modifizierter Vorschlag kann also in folgender Weise formuliert werden:

1. Es ist zunächst durch weitere Versuche zu entscheiden, ob die Bestimmung von „S“ ähnlich, wie bei Kelley's Verfahren durch die direkte Bestimmung einer n NH₄Cl-Lösung durch vollständigem Austausch entzogenen Ammoniaks für fortlaufende Analysen genügend richtig und schnell durchführbar ist?

2. Ähnlich ist das Verfahren von Bobko und Askinasi für die Bestimmung von „T“, bei Benützung von n BaCl₂ darauf zu prüfen, ob dabei die Ungesättigung des Bodens tatsächlich ausgeglichen und auch die Austausch-Kationen vollständig ersetzt werden.

3. Die Versuche sollen bis Ende Oktober aufgearbeitet an die Adresse des Herrn Direktor Dr. D. J. Hissink, (Herman Colleniusstraat 25, Groningen) eingesandt werden.

Meine Herren! Ich habe getrachtet, die mir zugefallene Aufgabe Ihnen möglichst kurz gefasst darzulegen und ich hoffe damit den Diskussionen einen Leitfaden gegeben zu haben.

LITERATUR.

- 1) Siehe im Protokoll d. Tagung der Intern. Kommission f. d. Chem. Bodenanalyse. Intern. Mitteil. f. Bodenkunde, Bd. V (1915), S. 42.
- 2) W. P. Kelley and U. S. M. Brown: „Replaceable Bases in Soils“, Univ. of Calif. Techn. Paper Nr. 15.
- 3) Intern. Mitt. f. Bodenkunde, Bd. XII (1922), S. 99—102.
- 4) Oben zitierte Arbeit S. 7.
- 5) W. H. Mac Intire: „Decomp. of Soil Carbonates“, Tennessee Agric. Exp. Stat. Journ. of Agric. Research III (1914).
- 6) D. J. Hissink: „Beitrag z. Kenntniß d. Adsorptionsvorgänge im Boden“, Intern. Mitt. f. Bod. (1922). Bd. XII. S. 102—104.
- 7) D. J. Hissink: „Base Exchange in Soils“, Transactions of the Faraday Society, Vol. XX, p. 556; ferner: „Der Sättigungszustand des Bodens“, Zeitschr. f. Pflanzern. u. Düng. Teil A, IV. Jahrg., Heft 3.

ANLAGE VI.

ZUR BESTIMMUNG UND BEURTEILUNG DER BODENAZIDITÄT.

Vorschläge von
Professor Dr. O. Lemmermann — Berlin.

I. Vorbereitung der Probe.

Frage: Was ist bei der Vorbereitung der Probe zu beachten?

Es wird empfohlen: den Boden im lufttrockenen Zustande möglichst bald nach der Probenahme zu untersuchen.

II. Die Bestimmungsmethoden.

Frage: Durch welche Bestimmungsmethoden wird
a) der Reaktionszustand,
b) das Kalkbedürfnis eines Bodens am besten
gekennzeichnet?

Es kommen als quantitative Methoden in Frage

A) für die Bestimmung des Reaktionszustandes des Bodens:

- 1) Bestimmung der pH-Zahl,
- 2) Bestimmung der Titrationsazidität,
- 3) Bestimmung des Pufferungsvermögens.

B) für die Bestimmung des Kalkbedürfnisses des Bodens:
die Methoden nach Daikuhara, Hudig, Arrhenius,
Christensen, Hissink, Gehrung, Tacke-Süchting u.a.

Zu A), Bestimmung des Reaktionszustandes.

Es wird vorgeschlagen: zu beschliessen, dass möglichst die unter 1 und 2 genannten Methoden zur Bestimmung des Reaktionszustandes des Bodens als sogenannte Standardmethoden von den Mitgliedern der Internationalen Boden-

kundlichen (Pedologischen) Gesellschaft bei allen Untersuchungen über Azidität stets mit angewendet werden.

Die Bestimmung der pH-Zahl ist sowohl in H_2O - als auch in KCl-Aufschlämmung, die Bestimmung der Titrationsazidität im KCl- und Na-Azetat-Auszug vorzunehmen.

Die Art der Ausführung der Bestimmungen siehe Seite 199.

Zu B), Bestimmung des Kalkbedürfnisses des Bodens.

a) Auf Grund der pH-Zahlen ist eine Berechnung der Kalkgabe nicht möglich.

b) Wenn man die zur Neutralisation der Austauschazidität erforderliche Kalkmenge nach dem Verfahren von *Daikuhara* berechnet, so ist zu bedenken, dass der hierfür angewandte Faktor 3,5 nur für reine Mineralböden Giltigkeit besitzt. Das wirkliche Kalkbedürfnis eines Bodens wird daher in den meisten Fällen nach dieser Methode nicht in zutreffender Weise zum Ausdruck gebracht.

Die nach dem Verfahren von *Daikuhara* ermittelte Kalkmenge wird in vielen Fällen, ausser bei Mineralböden, zu gering ausfallen müssen, da der Kalk nicht nur zur Beseitigung der Azidität des Bodens verbraucht, sondern durch eine Reihe von Bodenkonstituenten mehr oder weniger stark adsorbiert wird. Zu richtigen Werten wird man hinsichtlich des Kalkbedarfes eines Bodens wahrscheinlich durch Ermittlung der sogenannten Titrationskurven kommen.

Es wird empfohlen: anstelle des noch vielfach benutzten Verfahrens von *Daikuhara* mehr die direkte Behandlung des Bodens mit Kalk bzw. Alkalien zur Bestimmung des Kalkbedürfnisses in den Vordergrund zu stellen.

III. Ausführung und Prüfung verschiedener Bestimmungsmethoden.

Zu A): a) *Es wird empfohlen:* zur elektrometrischen Bestimmung der pH-Zahl ist eine Aufschlämmung des Bodens mit H_2O bzw. in mit n KCl-Lösung (gemäss Punkt 2) zu benutzen. Verhältnis von Boden : Flüssigkeit etwa 1 : 1.

b) Es wird weiter empfohlen, zum Vergleich die Messung der pH-Zahl auch in dem Filtrat einer Ausschüttelung des

Bodens mit H_2O bzw. n KCl-Lösung im Verhältnis 100 : 250 vorzunehmen.

c) Bei Anwendung des kolorimetrischen Verfahrens wird die Verwendung eines Filtrates nach b) empfohlen. Ferner ist der Salzfehler der Indikatoren zu berücksichtigen.

d) Für die Titrationsazidität wird vorgeschlagen, die Titration in dem Filtrat der Ausschüttelung des Bodens mit n KCl bzw. n Na-acetat vorzunehmen und die verbrauchten ccm n/10 NaOH für 125 ccm Filtrat anzugeben.

Verhältnis von Boden : Flüssigkeit = 100 : 250, Schütteldauer 1 Stunde.

Es wird empfohlen: die Art der Bestimmungsmethode in allen Veröffentlichungen über Bodenazidität genau anzugeben.

IV. Aziditätsgrade bzw. Aziditätsbezeichnungen der Böden.

Die Zusammenfassung der Reaktionszahlen in Gruppen ist nur auf Grund der Resultate *ein und derselben* Methode möglich und eine Vereinbarung hierüber wäre sehr erwünscht. Als Grundlage hierfür kommen in Frage, die pH-Zahlen der wässrigen oder diejenigen der KCl-Aufschlämmung.

V. Die Beziehungen zwischen Aziditätsgrad der Böden und Pflanzenwachstum.

Der Hauptzweck aller Aziditätsuntersuchungen des Bodens besteht darin, ein Urteil darüber zu gewinnen, bei welchem Aziditätsgrad (bzw. Kalkzustand) die verschiedenen Kulturpflanzen (bzw. die Spielarten *ein und derselben* Kulturpflanze) am besten gedeihen, bzw. welche Fruchtfolgen für einen Boden von bestimmten Säuregrad in Frage kommen.

Es dürfte sich empfehlen: die vielen zum Teil abweichenden, zum Teil übereinstimmenden Erfahrungen über diese Frage in den einzelnen Ländern systematisch zu bearbeiten und durch weitere systematische Untersuchungen zu ergänzen.

ANLAGE VII.

NEUE FORM DER CHINHYDRONKETTE ZUR H-IONENMESSUNG IM BODEN

von

Ladislaus Smolik, Brno, Tschechoslowakei.

*H. R. Christensen*¹⁾ strebte darnach, die pH-Bestimmung im Boden zu vereinfachen. Zu diesen Zwecke schlug er vor die gewöhnlichen Reagenzgläser zu benützen. Die Flüssigkeiten der beiden Elektroden verband er mittels Kapillarröhrchen, enthaltend Agar-agar, wodurch die Diffusion der KCl-Lösung in die Bodensuspension verhindert wird.

Ich habe eine neue Chinydronkette hergestellt, bei welcher die Verbindungsagarröhrchen, sowie das Gefäß mit der Verbindungsflüssigkeit (3,5 n KCl) beseitigt werden. Die neue Anordnung der Kette ist aus der Abbildung ersichtlich siehe S. 56).

Ein langes Glassrohr ist mittels einer Glasskappe mit einem sorgfältigen Glassscliff verschlossen. Die Poren derselben werden mit der KCl-Lösung getränkt²⁾. In die so verschlossene Röhre giesst man die Standard-Lösung³⁾ (est ist nötig, die Elektrode mit dieser Lösung einigemal auszuwaschen), gibt Chinydron zu und verschliesst mit der Platin-Elektrode (Bezugselektrode). Die Ableitungselektrode wird mit der ersten mit demselben Stöppsel, durch welchen bezugsweise noch ein Thermometer hindurchgeht, fixiert. Auf diese Art befindet sich die ganze Chinydronkette nur in einem Glassgefäß (z. B. Eprouvette).

Der Stöppsel ist kegelförmig, sodass er auf jedes Gefäß

¹⁾ Internat. Mitt. f. Bkde 1924.

²⁾ Mislowitzer, Biochem. Zeitschr. 1925.

³⁾ nach Veibel.

anwendbar ist. Die Leitungsdrähte kann man sehr leicht freimachen und die Elektroden lassen sich weitaus bequemer abspülen. Die neue Anordnung der Chinhydronkette bietet viele Vorteile. Bei Benützung von breiteren Eprouvetten gestattet die Kette leichtes Arbeiten in Serien. Wegen dieser Vorteile kann man die neue Chinhydronkette gut empfehlen.

Die Standard-Lösung des Bezugselektrode kann man täglich erneuern, beziehungsweise die betreffende Korrektion nehmen.

ANLAGE VIII.

ZUR METHODIK DER POTENTIOMETRISCHEN pH-BESTIMMUNG DES BODENS

von

Prof. Dr. F. Terlikowski, Poznan (Polen).

Die sehr auseinandergehenden und öfters widersprechenden Resultate, bei der Bodenreaktionsbestimmung, die von verschiedenen Autoren erhalten worden sind, haben ihren Grund in der nicht genügenden Festlegung der Einzelheiten in der Bestimmungsmethode. In der Annahme, dass wir uns auf wässrige Suspensionen beschränken müssen, solange man natürliche Bodenlösungen nicht leicht herstellen können wird, dürften folgende Fragen als die wichtigsten in Behandlung kommen.

A. In welchen Zustande soll die Bodenprobe untersucht werden, (frisch, getrocknet).

B. In der untersuchten Bodensuspension muss dasjenige Verhältnis Boden zu Wasser festgestellt werden, welches die genauesten Resultate liefert und den natürlichen Verhältnissen am Nähesten kommt.

Um diese Fragen zu beantworten, untersuchten wir potentiometrisch die Reaktion mehrerer Böden, deren frisch vom Felde genommene Proben nach zweitägigem Trocknen an der Luft, durch ein 2 mm-Sieb gesiebt wurden und in bestimmten Zeitintervallen (1 Tag bis 8 Wochen) bei verschiedenen Verhältnissen Wasser zu Boden (10 g Erde auf 5 cc destilliertes Wasser bis 10 g Erde auf 70 cc Wasser) untersucht wurden.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind in folgenden Tabellen dargestellt:

Untersucht nach Tagen	Hygrokopische Wassersättigung in %	Auf 10 g Erde zugesetzte cc Wasser								Bodenart.
		5	10	20	30	40	50	60	70	
		Reaktion ausgedrückt als pH.								
2	2.92	6.59	6.69	6.75	6.76	6.63	6.79	6.73	6.68	Humus Horizont
7	0.65	6.39	6.54	6.54	6.44	6.44	6.44	6.49	6.57	
14	0.77	6.39	6.49	6.54	6.54	6.46	6.53	6.42	6.52	
21	0.70	6.39	6.35	6.40	6.40	6.42	6.48	6.42	6.40	
28	0.62	6.38	6.40	6.44	6.40	6.34	6.24	6.39	6.53	
56	0.96	6.59	6.58	6.61	6.61	6.42	6.40	6.40	6.40	
2	0.96	6.85	6.98	7.04	7.04	6.94	7.04	7.04	7.04	Lehmiger Boden
7	—	6.74	6.25	6.54	6.51	6.79	6.84	6.72	6.72	
14	0.90	6.86	6.93	6.87	6.89	6.80	6.85	6.79	6.82	
21	0.93	6.82	6.88	6.89	6.87	6.85	6.84	6.81	6.81	
28	0.62	6.85	6.87	6.85	6.83	6.65	6.81	6.73	6.83	
56	1.03	6.89	7.07	7.04	7.04	6.85	6.85	6.85	6.85	
2	2.23	6.59	6.89	7.05	7.15	7.07	7.07	7.08	7.06	Elluvialer Horizont
7	—	6.29	6.49	6.72	6.78	6.72	6.76	6.78	6.74	
14	2.35	6.61	6.79	6.89	6.84	6.94	6.99	6.83	6.87	
21	1.97	6.66	6.61	6.89	6.87	6.79	6.70	6.82	6.84	
28	1.89	6.58	6.65	6.63	6.87	6.63	6.85	6.93	6.93	
56	2.53	6.61	6.84	6.93	6.85	6.81	6.89	6.75	6.83	
2	14.3	6.30	6.45	6.37	6.39	6.51	6.49	6.51	6.59	Wiesenboden
7	8.94	6.19	6.27	6.34	6.34	6.29	6.42	6.38	6.38	
14	8.15	6.21	6.34	6.30	6.44	6.27	6.46	6.39	6.56	
21	4.22	—	6.83	6.79	7.00	6.97	6.97	7.37	7.28	
28	5.20	—	6.72	6.72	6.79	6.83	6.93	7.00	7.31	
56	4.69	—	7.26	7.52	7.52	7.39	7.55	7.50	7.73	
2	3.37	7.84	7.94	7.88	7.79	7.70	7.70	7.60	7.64	Humus Horizont
7	1.01	7.79	7.98	7.86	7.67	7.56	7.47	7.51	7.44	
14	0.64	7.64	7.46	7.39	7.38	7.54	7.54	7.54	7.44	
21	0.66	7.73	7.87	7.80	7.70	7.65	7.47	7.45	7.40	
28	0.47	7.76	7.88	7.75	7.83	7.65	7.65	7.76	7.73	
56	0.72	7.67	7.88	7.94	7.76	7.73	7.76	7.67	7.65	
2	0.53	7.79	7.72	7.59	7.44	7.38	7.22	—	7.44	Elluvialer Horizont
7	0.90	—	7.64	7.40	7.49	7.29	7.14	7.00	7.04	
28	0.13	7.79	7.76	7.75	7.75	—	7.48	7.38	7.41	
56	0.28	7.73	7.73	7.76	7.64	7.39	7.24	7.24	7.24	
2	1.58	—	—	—	—	—	8.40	8.34	8.18	
7	2.23	—	—	—	8.22	8.29	8.19	8.17	8.04	
14	0.54	—	—	—	8.22	8.16	8.08	8.08	8.04	Sandiger Boden
28	0.48	—	—	8.40	8.33	8.39	8.21	8.24	8.04	
56	0.43	—	—	—	—	—	8.40	8.37	8.31	

Untersucht nach Tagen	Hygroskop- isches Wasser in %	Auf 10 g Erde zugesetzte cc Wasser								Bodenart.
		5	10	20	30	40	50	60	70	
Reaktion ausgedrückt als pH.										
2	2.80	5.74	5.58	—	—	—	—	5.16	5.16	Humose
7	0.49	5.54	5.54	—	—	—	—	5.23	5.23	Acker- krumme
21	0.41	5.65	5.66	—	—	—	—	5.21	—	
56	0.55	5.90	5.80	—	—	—	—	5.30	5.31	
2	1.35	5.32	5.42	—	—	—	—	5.17	5.28	Humus Hori- zont
7	0.56	—	5.41	—	—	—	—	5.01	4.94	
21	0.39	5.64	5.67	—	—	—	—	5.28	—	
56	0.65	5.47	5.33	—	—	—	—	5.10	5.05	
2	0.50	5.15	5.06	—	—	—	—	5.10	4.98	Unter- grund
7	0.26	5.61	5.32	—	—	—	—	5.10	5.20	
21	0.38	5.68	5.50	—	—	—	—	5.07	5.09	
56	0.37	5.16	5.38	—	—	—	—	5.00	5.09	

Bodenart.	Unter- sucht nach Stunden	Auf 10 g Erde zugesetzte cc Wasser							
		10	20	30	40	50	60	70	
Reaktion ausgedrückt als pH.									
Wiesen- boden.	3	6.46	6.53	6.61	6.65	6.67	6.67	6.68	
	6	6.32	6.38	6.42	6.50	6.50	6.50	6.51	
	12	6.10	6.19	6.25	6.30	6.36	6.36	6.36	
	18	5.96	5.98	6.12	6.16	6.12	6.20	6.20	

Aus den oben angeführten Daten kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Man findet keine Gesetzmässigkeit in der Bodenreaktionsänderung vor, die vom Vortrocknen an der Luft oder vom Verhältnisse Boden zu Wasser abhängig sein dürfte.
2. Lehmige Bodensuspensionen weisen in fast allen Verdünnungen die gleiche ursprüngliche Reaktion auf. Bei längerem Aufbewahren ändert die Reaktion sich unregelmässig.
3. Humoser Wiesenboden, der anfangs eine schwachsäure Reaktion zeigte (6.3), wies nach 16-tägigem Trocknen, während

dessen ein Verlust von ungefähr 50 % des ursprünglichem Wassergehaltes stattfand, eine fast neutrale Reaktion auf, und bei weiterem Aufbewahren, (ohne Wasserverlust) wurde er alkalisch.

4. Derselbe Boden nach dem Vortrocknen an der Luft und weiterem Trocknen bei 105° C zeigte gerade umgekehrte Reaktionsänderungen im Verhältnis zu den vorangeführten, indem er bei längerem Trocknen immer sauerer wurde.

5. Sandige, alkalische und saure, Böden wurden bei der Verdünnungssteigerung mehr sauer.

6. Bei humosen Wiesenboden steigt der pH-Wert mit der Verdünnung ins Alkalische und zwar unabhängig von der Art des Trocknens.

7. Die grössten Reaktionsänderungen finden beim Verhältnis Boden zu Wasser wie 2 : 1 bis 1 : 1 statt.

8. Die am meisten konstanten Werte der pH der untersuchten Böden bei verschiedenem Zeitaufbewahren, erhält man bei dichten Bodensuspensionen, Boden zu Wasser wie 2 : 1. Die Reaktion solcher Suspensionen ändert sich fast gar nicht. Es wird hieraus klar, dass man am wenigsten veränderliche Resultate dann erhält, wenn das Verhältnis Boden zu Wasser sich den natürlichen Bodenverhältnissen nähert.

Auf Grund dieser Ergebnisse, welche sich übrigens auf ein enges Material beschränken, dürfte man folgende Schlüsse ziehen:

ad A.

Die untersuchten Bodenproben dürfen nicht getrocknet, bzw. aufbewahrt werden, sondern müssen in frischem Zustande behandelt werden.

ad B.

In der Berücksichtigung, dass:

1. die am meisten konstanten Werte bei möglichst dichten Bodensuspensionen erzielt wurden, wobei auf solche Suspen-

sionen das Aufbewahren bis zur Untersuchung wenig einwirkte,

2. solche dichten Bodensuspensionen die stärkste Pufferwirkung besitzen, am wenigsten durch CO₂ beeinflusst werden,

3. die Bodenreaktion solcher dichten Suspensionen am meisten den natürlichen Verhältnissen angenähert ist,

scheint es zweckmässig zu sein, bei den Bodenreaktionsbestimmungen mit so dichten Bodensuspensionen zu arbeiten, als es zur Ausführung der potentiometrischen Bestimmungen noch eben möglich ist, jedoch bei einer genügenden Durchtränkung der Bodenprobe; (Verhältnis 1 : 1 oder 1 : 0.5 wird oft entsprechen).

EXKURSION AM OSTERMONTAG, DEN 5. APRIL 1926,

mit Beilagen von

**Dr. K. Zijlstra, Dr. D. J. Hissink, Dr. Jac. van der Spek,
Ir. J. Heidema und Dr. J. Botke.**

Plan der Exkursion.

8.00 Uhr vorm. Abfart per Auto am „Groote Markt“. Die Fahrt führt von Groningen aus an dem Winschoterdiep (diep = Kanal) entlang, zuerst durch ein altes Tongebiet, nachher über Niederungsmaar, von Hoogezand über Sappemeer bis Noordbroek durch ältere Moorkolonien; von Noordbroek bis Scheemda: älterer Dollard-Ton; von Scheemda bis Oostwold über Diluvialgebiet nahe an der Grenze des älteren Dollard-Tons. Von Oostwold durch die neueren Dollardpolder (Oostwolder Polder 1796¹⁾, Finsterwolder Polder 1819, Reiderwolder Polder 1862, Carel Coenraad Polder 1924).

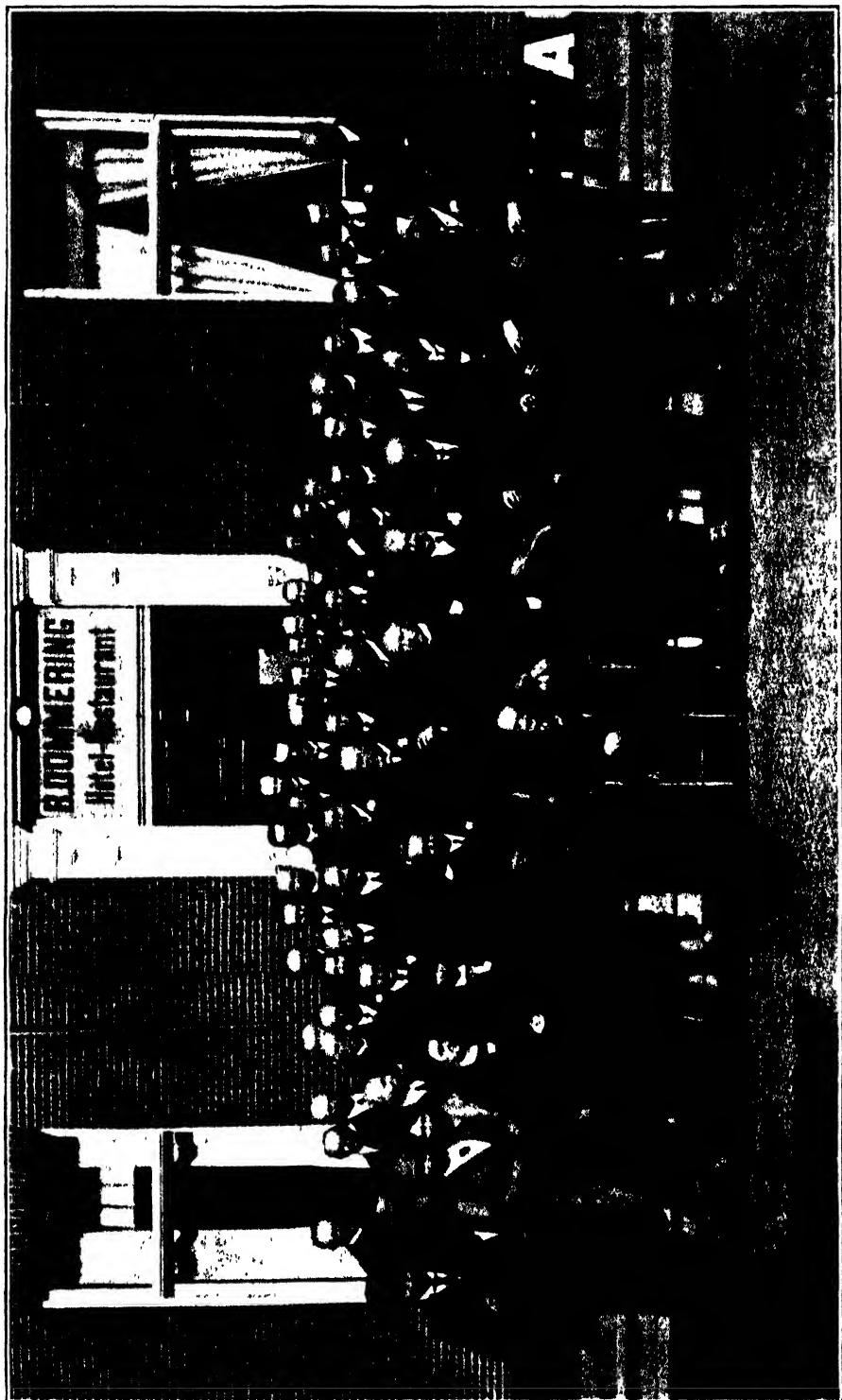
10.00 Uhr Ankunft an der Schleuse Carel Coenraad Polder. (Marschbildung siehe Beilage I, Kwelderflora: Halophyten; Profile Kwelder und Polder, siehe Beilagen II u. III).

11.40 Uhr Abfahrt nach Winschoten über Stadspolder, Kroonpolder, Nieuw-Beerta, durch ein reiches Ackerbaugebiet (Dollard-Ton).

12.15 Uhr nachm. Ankunft Winschoten: Hotel Wisseman.

¹⁾ Jahr der Eindeichung.

EXKURSION AM OSTERMONTAG.



12.30 Uhr	Mittagessen, gegeben von der Groninger Landwirtschaftsgesellschaft.
2.00 Uhr	Abfahrt von Winschoten: Heiligerlee, Meeden (rechts älterer Dollard-Ton, links kultiviertes Hochmoor), Veendam, Wildervank, (ältere Moorkolonie, Zweikanalsystem, Zentrum für Handel und Landwirtschaft der älteren Moorkolonien), Stadskanaal (Moorkolonie), Musselkanaal (Moorkolonie), Valthermond (neuere Moorkolonie, Zweikanalsystem).
3.30 Uhr	Ankunft am Ackerbaubetrieb auf Leegmoor (dalgrond) des Herrn J. Hadders Azn., Valthermond. (Profil Leegmoor, siehe Beilage IV).
4.10 Uhr	Abfahrt.
4.30 Uhr	Ankunft in Valthermond (Hochmoorprofil, Abtorfung, Trocknen des Torfes, Kanalanlage; siehe Beilage V).
5.30 Uhr	Abfahrt nach Gieten über den Hondsrug; diluviales Gebiet (siehe Beilage VI); Exlo, Borger, Drouwen, Gasselte, Gieten.
6.30 Uhr	Ankunft in Gieten: Tee.
7.00 Uhr	Abfahrt von Gieten über Annen, Zuidlaren, Noordlaren, Haren, Groningen.
8.00 Uhr	Ankunft in Groningen.

Am Ausflug in das Poldergebiet und in die Moorkolonien nahmen unter Führung der Herren Ir. *J. Heidema*, Dr. *K. Zijlstra*, Dr. *J. Botke* und Dr. *Jac. v. d. Spek* teil: die Mitglieder der Bodenkundlichen Gesellschaft und vom Vorstand der Groninger Landwirtschaftlichen Gesellschaft folgende Herren mit ihren Damen:

N. G. Addens, Dr. *J. Oortwijn Botjes*, *P. Bulthuis*, *H. Busz*, *H. O. Clevering*, *E. H. Ebels*, *H. D. Louwes*, Dr. *R. J. Mansholt*, Dr. *G. Minderhoud*, *J. J. Schuringa* und *J. B. Westerdijk*.

Der Ausflug war mit peinlicher Sorgfalt bis ins Kleinste organisiert und führte den Gästen den hohen Stand der Holländischen Landwirtschaft vor Augen.

Beim Mittagessen in Winschoten hiess der Vorsitzende der Landwirtschaftlichen Gesellschaft, Herr *E. H. Ebels*, die Anwesenden herzlich willkommen. Er führte aus, dass die Land-

wirtschaftliche Gesellschaft es sich zur grossen Ehre rechne, eine so illustre Gesellschaft zu empfangen, dass die Groninger Landwirte von dem Wert der bodenkundlichen Wissenschaft, die ihre intensive Landwirtschaft erst ermögliche, überzeugt seien und dass die bodenkundigen Herren andererseits sich heute von der praktischen Anwendung ihrer Wissenschaft ein Bild hätten machen können. Der Vorsitzende schloss seine Ansprache, indem er der Hoffnung Ausdruck gab, dass Bodenkunde und Landwirtschaft auch ferner gemeinsam an der Lösung praktischer Fragen arbeiten mögen.

Der Vorsitzende der II. Kommission, Professor *von 'Sigmond*, dankte im Namen der Bodenkundlichen Gesellschaft mit folgenden Worten:

Meine Damen und Herren!

Mir ist die angenehme Pflicht zugefallen, dass ich im Namen der II. Internationalen Kommission für Bodenkunde meinen innigsten Dank der Groninger Landwirtschaftlichen Gesellschaft und Herrn *Ebels*, Präsident dieser Gesellschaft, für den warmen Empfang ausspreche. Ich möchte weiter nicht verfehlern auch diejenigen Herren zu danken, welche insbesondere die Exkursion organisiert haben, das sind die Herren: Direktor *J. Heidema*, Dr. *K. Zijlstra*, Dr. *Botke*, Dr. *Minderhoud*, Dr. *van der Spek*, *J. Hadders Azn.* und *J. Roelofs*. Unsere wissenschaftliche Arbeit ist mit der praktischen Landwirtschaft eng verknüpft und eben jene wissenschaftlichen Verhandlungen, welche unseren hiesigen Tagungen beschäftigen, haben nicht nur einen grossen wissenschaftlich-bodenkundlichen Wert, sondern betreffen am nächsten solche Bodenameliorationsfragen, welche speziell auch für die Landwirtschaft von Holland grosse Tragweite haben.

Die hoch entwickelte Landwirtschaft der Polder-Gebiete ist der beste Beweis, dass die Wissenschaft für die praktische Landwirtschaft viel bieten, und nützen kann. Ihre Gelehrten, die Wissenschaft und Praxis der Bodenkunde so weit brachten, wirkten nicht nur für holländische Bodenkultur und Landwirtschaft bahnbrechend, sondern sie führen auch in unseren internationalen, bodenkundlichen Arbeiten vielfach an der Spitze.

Die Landwirtschaft in Holland war in der Vergangenheit das lebende Beispiel, wie der Mensch durch die Übermacht seines

Geistes und seines Fleisses, auch die Naturkraft des Meeres bewältigen kann. Und Hollands Landwirtschaft zeigte den Beweis, dass der Mensch durch Gottes Gaben die Natur tatsächlich beherrschen kann. Es ist ja wohl bekannt, dass in dem ewigen Kampf mit dem Meere oft unvoraussichtliche Katastrofen vorkamen, der holländische Landwirt aber war durch diesen Faden der Providenz des Allmächtigen nur noch mehr angefesselt.

Gebe Gott, dass der holländischen Landwirtschaft, durch die geistige Arbeit der Groninger Gelehrten und durch die fleissige Tätigkeit der Landwirte die üppigsten Früchte zu Gute kommen, zum Wohl und Emporblühen des holländischen Volkes, und Ruhm der holländischen Wissenschaft. Meine Herren! Ich schlage vor einen Trunk auf das Wohl der Groninger Maatschappij van Landbouw: „de Groninger Maatschappij, zij leve hoog!”

Den Damentoast hielt Mr. *Page* (Harpenden); in launiger Weise verglich er die Damen mit den Blumen, die in Holland so sorgfältig gehegt werden.

DIE MARSCHBILDUNG AN DEN NIEDERLÄNDISCHEN KÜSTEN.

An jenen Stellen der Küste, die geschützt gegen starken Wellenschlag liegen, findet Schlickablagerung statt. Diese Ablagerung kommt zustande durch die Wirkung der Ebbe- und Flutbewegung. Durch den Flutstrom wird Schlick zugeführt, der, bevor die Ebbe einsetzt, also in ruhigem Wasser, sich ablagert.

Die Schlickablagerung wird in hohem Masse gefördert durch das Vorkommen von einigen Pflanzenassoziationen. Im Wattengebiet findet man auf den Schlickbänken ausgedehnte untergetauchte Wiesen von *Seegras* (*Zostera marina*, engl. : *Sea wrack*), wo sehr grosse Massen von Schlick festgehalten werden. An der Küste aber wird die Ablagerung des Schlick begünstigt durch eine Vegetation von *Queller* (*Salicornia herbacea*, engl.: *Glasswort*), einer einjährigen Pflanze, welche in einer Zone wächst, die täglich durch die Flut überschwemmt wird, aber bei Ebbe mehrere Stunden lang trocken liegt. Der Queller bildet die äusserste Zone der eigentlichen Landvegetation. Durch die Schlickabsetzung in dieser Zone wird der Boden fortwährend erhöht; schliesslich wird er nicht mehr täglich überschwemmt. Es tritt dann eine neue Assoziation auf; und zwar eine Vegetation, in der der *Andel* (*Glyceria maritima* engl. : *maritime Grass*) die Hauptrolle spielt. Diese Vegetation bildet mit mehreren, örtlich verschiedenen Pflanzensorten den dichten Grasteppeich der „Aussengroden“ (engl. : salt marshes).

Im Dollardgebiete lassen sich mehrere Facies von der *Glyceria*-Assoziation unterscheiden, z.B. ein Gemenge von

1. *Glyceria maritima* mit *Salicornia herbacea*.
2. *Glyceria maritima* mit *Suaeda maritima* (Meerstrandsänsel, engl.: Sea-blite) und *Salicornia*.
3. *Glyceria mar.* mit *Triglochin maritimum* (Dreizack, engl.: Sea-arrow-grass) und *Aster Tripolium* (Strandaster, engl. : Sea-aster). In dieser Pflanzengemeinschaft kommt am Grodenrande bisweilen *Aster Tripolium* in grossen Mengen vor.

Der Boden wird nun immer noch fortwährend Jahr für Jahr bei höheren Fluten mit Schlick bedeckt, er wird dadurch immer noch erhöht. Die Vegetation geht dann in die der höheren Strandwiesen über. Es treten wieder neue Pflanzensorten hinzu, und zwar die Gräser *Festuca rubra* (Rotschwingel, engl.: Red fescue) und *Agrostis alba* (weisses Straussgras, engl.: White bent) und viele andere Spezies, z.B. *Juncus Gerardi* (Drückdahl, Gerards Sea rush), *Spergularia sp.* (Salzschuppenmiere, Sea spurrey), *Glaux maritima* (Meerstrandsmilchkraut, Sea-milkwort) *Plantago maritima* (Meerstrandswegerich, Sea-plantain) und andere. Alle diese Pflanzen durchziehen mit ihren Wurzeln eine etwa 20 cm dicke humusreiche Schicht und tragen dadurch kräftig zum Festhalten des neuerworbenen Landes bei.

In untenstehender Tabelle ist die gewichtsprozentische Zusammensetzung der Grodenflora an drei verschiedenen Stellen im Dollardgebiete angegeben: die Parzelle 1 lag unweit vom Grodenrande, die Parzellen 2 und 3 hatten eine etwas höhere Lage in der Mitte des Grodens. Zum Vergleich sind in der letzten Spalte die Analysenwerte von der Flora eines noch höher gelegenen Grodens an der Groninger Nordseeküste angegeben.

TABELLE.

Pflanzensorten:	Grodenflora			an der Nordseeküste.	
	im Dollardgebiete.				
	1.	2.	3.		
<i>Glyceria maritima</i>	73,3 %	70,9 %	80,4 %	2,4 %	
<i>Festuca rubra</i>	—	4,6	0,6	73,9	
<i>Agrostis alba</i>	0,1	3,6	0,9	10,9	
<i>Armeria vulgaris</i>	—	—	—	1,2	
<i>Triticum repens</i>	—	0,5	5,3	—	
<i>Suaeda maritima</i>	—	0,2	—	—	
<i>Glaux maritima</i>	0,06	0,2	—	1,6	
<i>Triglochin maritimum</i>	21,8	12,3	5,9	—	
<i>Artemisia maritima</i>	—	—	—	2,0	
<i>Aster Tripolium</i>	1,5	1,2	1,8	—	
<i>Plantago maritima</i>	1,0	6,5	4,9	—	
<i>Spergularia salina</i>	0,2	—	—	—	
<i>Scirpus maritimus</i>	2,0	—	—	—	
<i>Juncus Gerardi</i>	—	—	—	7,9	

Kochsalzgehalt (Grammen NaCl).

a) des Kwelderbodens . . . Tiefe	0—12,5	12,5—25 cm
auf 100 g Trockensubstanz . . .	0,42	0,95
pro Liter Bodenwasser	4,00	11,24
 b) des Wassers in den Kweldergraben		
	in der Nähe des Deiches	am Rande des Kwelders
bei Ebbe	7,5	8,5
bei sehr hoher Flut	6,9	7,2

DIE PHYSIKALISCHEN UND CHEMISCHEN
VERÄNDERUNGEN VON KWELDERBÖDEN
(AUSSENDEICHBÖDEN ODER GRODEN) NACH
DER EINDEICHUNG.

Es ist eine für die Praxis äusserst wichtige Frage, in welcher Weise die neueingedeichten Polder zu behandeln sind. Zu diesem Zwecke muss man die physikalischen und chemischen Veränderungen, welchen die Kwelderböden (Aussendeichböden oder Groden) nach der Eindeichung unterliegen, kennen lernen. Vor der Beantwortung dieser Frage erscheint es notwendig, festzustellen, durch welche physikalischen und chemischen Eigenschaften der nicht eingedeichte Marschboden (Kwelderboden) charakterisiert ist.

Physikalisch ist der mit Pflanzen bestandene Aussendeichmarschboden (Kwelderboden oder Groden) durch ein hohes Porenvolumen gekennzeichnet, das mit dem Tongehalt zunimmt und in dem Dollardkwelder (B 795, jetzt Carel Coenraadspolder) ungefähr 70 Vol. Prozente beträgt, während es in den älteren Dollard-Poldern zwischen 55—50 liegt. Die poröse Struktur des Kweler-Bodens wird dadurch verursacht, dass die Tonsuspensionen durch die im Seewasser vorhandenen Salze ausgeflockt werden, wodurch der Boden eine schwammartige Struktur erhält. Auch der anstehende Pflanzenbestand spielt hierbei eine Rolle.

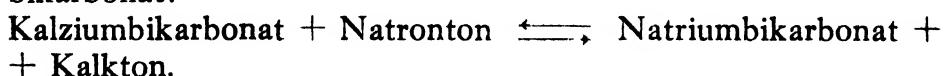
In chemischer Beziehung wird der Kwelderboden in erster Linie dadurch gekennzeichnet, dass infolge der Überflutungen mit Meereswasser Reduktions- und Oxydationsprozesse auftreten, wodurch das Eisen des Bodens in Bewegung kommt. Die im Seewasser vorhandenen Sulfate werden während der Überflutung anaerob durch die Spirille: *Microspera desulfuricans* Beyerink reduziert. Der hierbei entstehende Schwefelwasserstoff führt die im Boden vorhandenen Eisenoxyde in schwarzes Schwefeleisen über (bisweilen tintenschwarze

Flecken). Beim Zutritt des Luftsauerstoffes (nach der Überflutung) findet eine Oxydation des Schwefeleisens statt, wobei sich Ferrosulfat bildet, welches sich wiederum mit dem reichlich vorhandenen kohlensauren Kalk zu Eisenoxyd und Gips umsetzt. Deshalb findet man oft in den Wurzelgängen, wo die Luft schneller eindringen kann, Ablagerungen von Eisenoxyd.

Der Kwelderboden ist reich an CaCO_3 , doch im Vergleich zu jungem Polderboden arm an auswechselbarem Kalk im Ton (Tonkalk). Demgegenüber steht ein höherer Gehalt an auswechselbarem Natron (und Mg und K); der Kwelderboden ist ein Natronboden.

Nach der Eindeichung des Kwelders findet in erster Linie ein Auswaschen der Salze des Seewassers durch das Regenwasser statt. Bei guter Abwässerung scheint das Salz drei Jahre nach der Eindeichung praktisch aus dem Boden verschwunden zu sein.

Sobald der Boden nicht mehr unter Wasser kommt, kann ihn die Luft durchdringen und die Eisenoxydulverbindungen in Eisenoxyd umsetzen. Außerdem finden Zersetzung der organischen Stoffe statt. Diese Zersetzung wird durch das Stürzen oder Zerreissen der Grasflächen gefördert; hierdurch wird aber ein ungünstiger Einfluss auf die Bodenstruktur ausgeübt, denn dem Regen wird hierdurch Gelegenheit gegeben, die Bodenkrümel zu zerstören. Die Zersetzung der organischen Substanz ist an sich günstig für die Bodenstruktur, weil sich dabei Kohlensäure bildet. Die Kohlensäure spielt noch eine zweite Rolle, weil sie den kohlensauren Kalk als Kalziumbikarbonat auflöst, welches wieder ausflockend auf den Ton einwirkt. Das Kalziumbikarbonat übernimmt also hiermit die koagulierende Rolle der Salze des Seewassers und wirkt der Peptisation des Natrontones entgegen. Außerdem bildet das Kalziumbikarbonat aus dem Natronton Kalkton und Natriumbikarbonat:



Diese Reaktion ist aber umkehrbar. Will man den Boden günstig beeinflussen, so muss man die Bildung von Kalkton nach Möglichkeit befördern. Man muss dafür Sorge tragen, dass möglichst viel Kalziumbikarbonat oder letzten Endes viel Kohlensäure gebildet wird, und dass das Natriumbikarbonat entfernt wird. Beide Ziele erreicht man durch eine gute Abwässerung. Wie lange die Umsetzung von Natronton in Kalkton

dauert, ist noch nicht bekannt; jedenfalls aber kann man diesen Vorgang geradezu als den Übergang von Kwelderboden zu Polderboden bezeichnen.

Auch der physikalische Zustand des Bodens verändert sich nach der Eindeichung. Mit Sicherheit kann gesagt werden, dass das Porenvolumen nach der Eindeichung abnimmt, und zwar umso mehr, je grösser es anfänglich war.

Beim Pflügen ist darauf zu achten, dass der junge Polderboden in trockenem Zustande und nur flach gepflügt wird. Durch das nasse Pflügen wird die Struktur verdorben. Pflügt man die organische Masse zu tief unter, dann zersetzt sie sich zu langsam. Zum ersten Male pflügt man den jungen Polderboden möglichst im Juli und sät dann im August als erste Frucht Raps. Für einige Eindeichungen in Holland ist dies sogar zur Vorschrift gemacht.

Bei sachgemässer Behandlung kann der junge Polderboden noch jahrzehnte lang nach der Eindeichung seine gute Struktur behalten; solange aber der Natronton noch nicht in Kalkton verwandelt ist, droht immer die Gefahr des Dichtschlammens des Bodens. Diese Gefahr ist besonders ernstlich wegen des grossen Gehaltes des Bodens an Natronton. Die kranken Natrontonböden bilden eine schlammige Masse, die das Wasser schwer durchlässt, infolgedessen langsamer trocknet und lange nass bleibt, und in die auch Luft und Wärme weniger eindringen. Derartige Böden entstehen bei der Überflutung von alten Polderböden mit Meereswasser.

DER VERLAUF DER VERWITTERUNGSPROZESSE
IN DEN NIEDERLÄNDISCHEN
MEERESTONABLÄGERUNGEN.

Im nordöstlichen Teil der Provinz Groningen liegt eine Reihe von nacheinander eingedeichten Poldern, welche sich nach der Entstehung des Dollards im Jahre 1277 aus dem Meeresschlick gebildet haben. Diese Bildung dauert noch an, und der letzte Polder, der Carel Coenraad-Polder, 635 ha gross, ist im Jahre 1924/1925 eingedeicht worden.

Der Boden von diesen Dollardpoldern besteht aus schwerem Ton. Im Mittel kommen auf 100 Teile minerale Bestandteile 78 Teile Ton (Fraktion I + II) und 22 Teile Sand (Fraktion III + IV) (Fraktionen nach *Atterberg*).

Der noch nicht eingedeichte, mit Gras bestandene Marschboden (Kwelder, Aussendeichboden, Groden) ist reich an CaCO_3 und Humus. Nach der Eindeichung findet eine schnelle Abnahme des Humusgehaltes und eine langsame Abnahme des CaCO_3 -Gehaltes statt. Nach *van Bemmelen* verliert der Boden der Dollardpoldern in ungefähr rund 25 Jahren 1 % CaCO_3 in der Oberkrume.

Durch die Einwirkung der Natrionsalze des Seewassers wird der Kalk der Tonsubstanz (Tonkalk) der Kwelderböden z. T. durch Natron und auch durch Mg und K ersetzt. Die Kwelderböden sind also als Natronböden aufzufassen. Nach der Eindeichung findet der umgekehrte Prozess statt; das Natron wird aus dem Natrontonboden von Ca (aus CaCO_3 , das als Bikarbonat in Lösung geht) verdrängt. Aus dem Natrontonboden wird also der gewöhnliche Kalktonboden gebildet. Dieser Verdrängungsprozess geht soweit, bis die Tonsubstanz den unter den in Holland herrschenden klimatologischen Bedingungen höchsten K-Wert (Prozente CaO auf Tonsubstanz, Fraktion I + II) von ungefähr 1,1 (also 1,1 g CaO auf 100 g I + II) erreicht hat.

Solange der Polderboden noch Kalkkarbonat enthält, verliert er nur wenig Kalk aus der Tonsubstanz; das Kalkkarbonat beschirmt den Tonkalk. Vielleicht wird, wenn die Auswaschung des Kalkcarbonats beinahe zu Ende ist, auch schon ein Teil des Tonalkes ausgewaschen. Nach beendigter Auswaschung des Kalkcarbonates wird weiterhin der Tonkalk ausgewaschen; daher findet man, dass in den sehr alten Dollard-Poldern der Gehalt an Kalk in der Tonsubstanz (K-Ton) wieder niedrig ist.

Der hier beschriebene Verwitterungsvorgang (Kwelderböden — junge Polderböden — alte Polderböden) geht aus den Zahlen der folgenden Tabelle deutlich hervor:

Namen der Poldern und Jahr ihrer Eindeichung.	No. B	in Prozenten auf Trockensubstanz						Tonkalk in % auf Ton-Subst. (I + II) = K(Ton)
		CaCO ₃	Humus	Ton I + II	Sand III + IV	Kalk in der Ton- u. Humus-Subst.	Kalk in der Ton-Subst.	
Kwelderpolder (jetzt Carel Coenraad- Polder)	795	8,8	6,0	67,1	18,1	0,345	höchstens 0,345 ¹⁾	0,51
Reiderwolder-Polder (1862)	796	9,2	2,9	68,2	19,7	0,679	0,534	0,78
Finsterwolder-Polder (1819)	1459	9,3	0,9	73,9	15,9	0,813	0,768	1,04
Oud Nieuwlander- Polder (1665) . .	790	0,2	3,0	76,4	20,4	0,723	0,573	0,75
Zwischen Appingedam-Delfzijl (sehr alt)	1458	0	0	82,0	18,0	0,274	0,274	0,33

Alle Böden reagieren schwach alkalisch (pH von 7—7,5).

Es sei hier noch hinzugefügt, dass der letzte Boden B 1458 verhältnismässig reich an Mg und K und auch an Na in der Tonsubstanz (austauschfähig) ist.

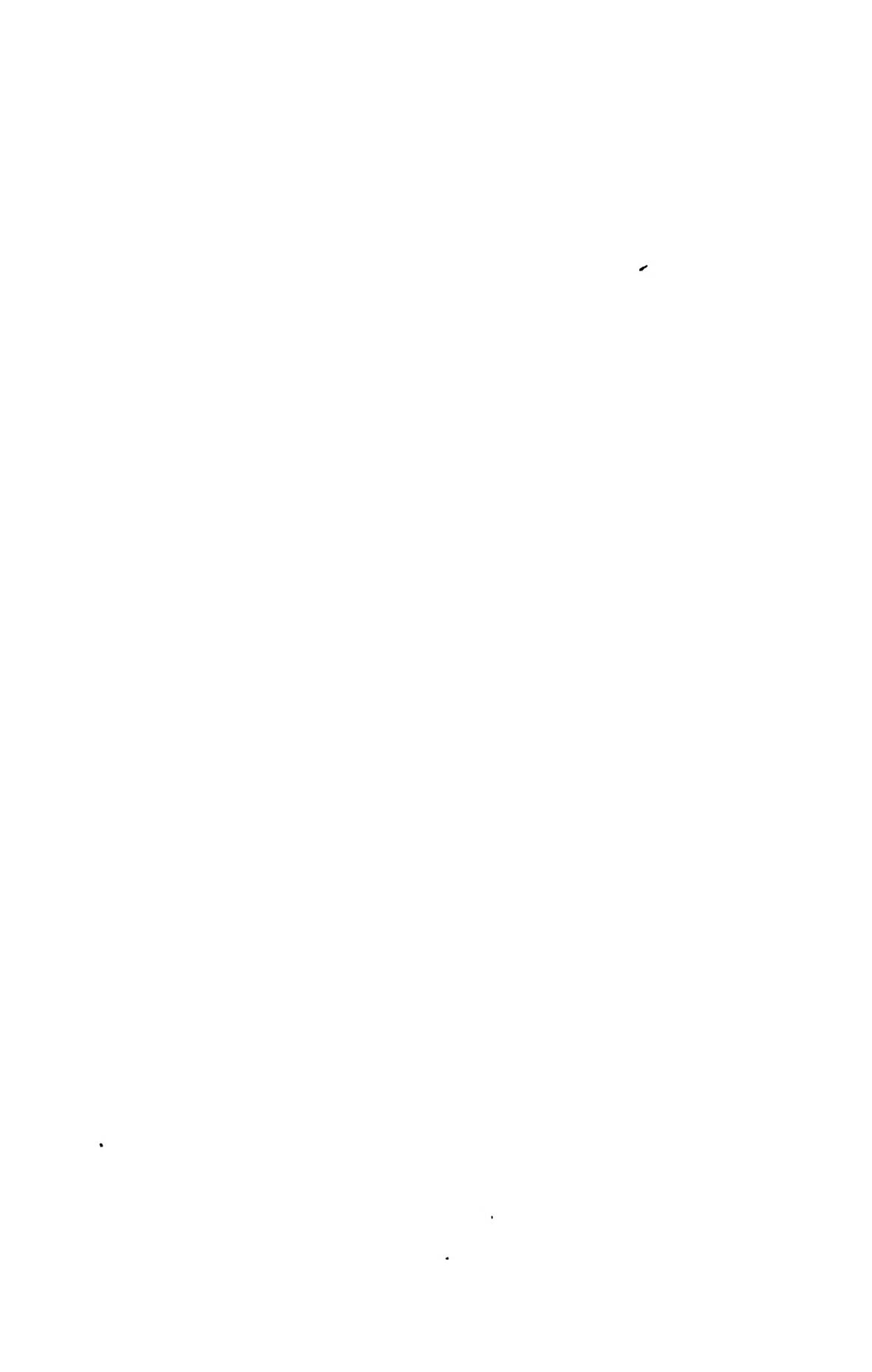
¹⁾ Angenommen ist, dass in Probe B 795 aller austauschfähiger Kalk in der Tonsubstanz gebunden vorkommt.

BEILAGE IV.

DAS HOCHMOORPROFIL: VALTHERVEEN.

Die Schichtenfolge ist:

1. *der jüngere Sphagnumtorf*; die Sphagnaceen sind noch gut erhalten.
2. *die Webersche Schicht*; (*Eriophorumturf* (faserig) und *Callunatorf*).
3. *der ältere Sphagnumtorf*; (stärker zersetzt, dunkel, gibt einen vorzüglichen Brenntorf).
4. *Rohrtorf*; (*Phragmites*) — bisweilen in 3 — mit erkennbaren Stengelstücken und Blättern.
5. *der Waldtorf*; Kiefer (*Pinus*) und Birke (*Betula*).
6. *der Dargtorf*; (*Carex* und andere Sumpfpflanzen; gibt einen vorzüglichen Brenntorf).
7. der diluviale Sandboden.



DIE KANALISATION DER HOCHMOORE IN DEN NIEDERLÄNDISCHEN PROVINZEN GRONINGEN UND DRENTHE.

(Siehe Karte: Groninger Veenkoloniën, 1913).

Der Beginn der planmässigen Abtorfung der Moore liegt hier wohl zu Anfang des 17 Jahrhunderts. Die Groninger Stadtverwaltung übernahm zunächst die Abtorfung und zwar in der Verlängerung des Winschoterdieps (diep == Kanal) von Hoogezaand—Sappemeer über Zuidbroek bis Winschoten.

Von besonderen Genossenschaften wurden die Kanäle durch Kiel-Windeweer, Kalkwijk, Borgercompagnie, Veendam und Wildervank vom Winschoterdiep aus gegraben.

Die Stadt Groningen führte weiter die Kanäle durch Oude-(Alte) Pekela und Nieuwe- (Neue) Pekela aus; ebenso von Bareveld in Wildervank aus über Stadskanaal, Musselkanaal und Ter Apelkanaal nach Emmercompascum.

Folgende Hauptkanäle wurden vom Stadskanaal, Musselkanaal und Ter Apelkanaal aus gegraben: Gasselterboerveensche mond, Gasselternijeveensche mond, Drouwenermond, Buinermond, I. und II. Exloërmund, Valthermond, Weerdingermond und Emmercompascum. Die Kanäle wurden von verschiedenen Moorgenossenschaften (Veenschappen, Peatcompanies) angelegt. Alle diese Kanäle liegen in altem Hochmoorgebiet, und an ihnen entlang haben sich überall wohlabende Dörfer mit viel Industrie entwickelt. Veendam hat sich als Zentrum der älteren Moorkolonien besonders entwickelt; Stadskanaal ist als zweites Zentrum anzusehen.

Der ursprüngliche Zweck der Kanalisation war die Entwässerung der Moore und die Abfuhr des Torfes. Wo die Torfschicht zu dünn ist, hat die Kanalisation nicht genügend Bedeutung und Unterbleibt sie deshalb. Die Kanalisation kann hauptsächlich in zweierlei Weise durchgeführt werden.

A. Man gräbt einen Hauptkanal, in welchen man von beiden Seiten Seitenkanäle oder Wieken (hier Wijken genannt) einmünden lässt (Einkanalsystem).

Karte der Groninger Veenkolonien



KARTE GRONINGER VEENKOLONIEN.
1913.

B. Man gräbt zwei parallele Hauptkanäle in einem Abstand von etwa 200 m. voneinander und lässt in den einen die Seitenkanäle von rechts, in den anderen diejenigen von links einmünden (Zweikanalsystem).

Das Einkanalsystem hat den Nachteil, dass der Hauptverkehrsweg mittels stärkeren und kostspieligeren Brücken über alle Seitenkanäle geführt werden muss. Deshalb findet es in der jetzigen Zeit keine Anwendung mehr. Man findet es noch in Oude- und Nieuwe Pekela, Kiel-Windeweer, Borgercompagnie and Tripscompagnie.

Beim Zweikanalsystem wird der Hauptverkehrsweg zwischen den beiden Kanälen angelegt; und zwar längs des einen der Kanäle, während noch ein zweiter Weg neben dem anderen Kanal herläuft. Den beiden Hauptkanälen entlang ist ausgezeichnete Gelegenheit zur Anlage eines doppelten Strichdorfes gegeben. Beim Zweikanalsystem sind zwar Brücken nötig zur Verbindung der Ländereien jenseits der Hauptkanäle mit dem Hauptverkehrsweg, aber diese Brücken brauchen nicht so stark und daher nicht so kostspielig zu sein, wie jene, die beim Einkanalsystem erforderlich wären. Nach dem Zweikanalsystem wurden angelegt: Veendam, Wildervank, Buinermond, Valthermond und Emmererfscheidenveen.

In Valthermond laufen die beiden Hauptkanäle parallel nebeneinander in einer Entfernung von 220 m, von der Mittellinie der Kanäle aus gerechnet. Man unterscheidet im Valthermond „Noorderhoofddiep“ und „Zuiderhoofddiep“. Die Seitenkanäle oder Wieken münden hier in Abständen von 170 m ein. Die Wieken werden so breit und so tief angelegt, dass sie für Schiffe von 60 Tonnen (60.000 kg) schiffbar sind. Dies ist von wesentlicher Bedeutung für den Torftransport und die spätere Bewirtschaftung der Ländereien.

Der Raum zwischen zwei Wieken wird der Länge nach in zwei Teile geteilt: „Plaatsen“ (Plätze) genannt. Jeder „Plaats“ stellt ein Bauerngut von rund 12—20 ha dar. Es können aber auch zwei oder mehrere „Plaatsen“ zu einem grösseren Gute zusammengelegt werden. Auf den „Plaatsen“ sind die Bauerngehöfte nahe dem Hauptkanal erbaut worden.

Der Raum zwischen den beiden Hauptkanälen ist in Parzellen geteilt („Vooraffen“) und bietet Gelegenheit zur Gründung von Wohnhäusern für die bürgerliche Bevölkerung.

DIE ABTORFUNG UND URBARMACHUNG DER HOCHMOORE.

Nachdem das Moor während einiger Jahre durch kleinere und grössere Gräben entwässert worden ist, wird vom Hauptkanal aus mit der Abtorfung begonnen, in der Weise, dass ein „Einschnitt“ („Splitting“) an der Stelle gemacht wird, an der die Wieke einmünden soll.

Das nächste Jahr wird an beiden Seiten der „Splitting“ wieder etwas Moor abgegraben; dadurch wird ein Raum geschaffen, welchen man hier „Klemsloot“ nennt, und welcher zur Bergung des aus der Wieke gegrabenen Sandes dienen soll. In demselben Jahre wird die „Splitting“ verlängert, und so wird Jahr für Jahr fortgeschritten.

Jedes Jahr wird auf der ganzen Strecke, soweit die „Splitting“ vorgeschritten ist, eine Klampe Moor abgetorft. Diese „Klampen“ werden hier „Putten“ genannt; man würde sie auf Deutsch „Gruben“ nennen können. Sie haben eine Breite von rund 2.00 m bis 3.60 m und eine Länge von rund 175—225 m. Wo Maschinenarbeit ausgeschlossen ist, wird der Torf mit Handgeräten gestochten. Mit „Stikker“ zum vertikalen Stich, mit „Opschot“ zum horizontalen Stich. In den vergangenen Jahren wurde fast ausschliesslich die zu unterst liegende Schicht des Moores, das Dargmoor, zu „Bagger“ oder „korte Turf“ verarbeitet.

In den letzten Jahren hat aber die „Baggermaschine“ ausgedehnte Anwendung gefunden. Fast alle Schichten mit Ausnahme der zu oberst liegenden, werden jetzt zu Baggertorf verarbeitet. Je nach dem Vorkommen und den Eigenschaften des Moores werden bei dem Stichtorf folgende Sorten Torf unterschieden: Bunter, Grauer, Blauer, Doster und Harder Torf. Jede Schicht des noch nicht gegrabenen Moores in der Dicke eines Torfes wird „Klem“ genannt. In frischem Zustande ist die Dicke 15 cm; etwas verschieden, je nach der Moorsorte.

Es empfiehlt sich, den Torf bis zum unterliegenden Sande abzugraben. Die unterste Schicht Moor ist nämlich sehr schwer

durchlässig für Wasser und würde unter dem neugebildeten Kulturboden eine schwer durchlässige Schicht bilden. Bloß dann, wenn die Lage des Bodens zu tief in Bezug auf den Wasserstand kommen würde, lässt man einige „Klemme“ Moor unvergraben.

Die obere schwammige Schicht des Hochmoores, die „Bunkerde“, hier „Bolster“ oder „Bonkaarde“ genannt, ist zur Abtorfung sehr wenig geeignet. Jedoch umso besser für die spätere Urbarmachung des Untergrundes. Die Bunkerde wird im Herbst z. T. abgegraben („afgebonkt“) zum Bedecken des freien, vertikalen Moorabschnittes im Winter gegen Erfrieren. Im nächsten Frühjahr, z. B. im März, wird diese Bunkerde mit der noch auf dem Moor zurückgebliebenen Massa über den im Vorjahre freigekommenen Untergrund ausgebreitet. Für die spätere Kultur ist eine ziemlich dicke Schicht Bunkerde, etwa 0,80—1,00 m, erwünscht. Der so entstandene Boden — Untergrund mit aufgelegter Bunkerde — wird „Dalgrond“ (Leegmoor) genannt. Wenn eine genügende Fläche „Dalgrond“ freigegeben ist, wird mit der eigentlichen Urbarmachung angefangen. Die Zunächst vorgenommene Arbeit ist die regelmässige Verteilung der Bunkerde und das Ebenen der Oberfläche. Diese Arbeit heisst hier „Binnenslechten“. Wo der unter der Bunkerde liegende Diluvialsand stellenweise zu hoch liegt, wird etwas davon abgegraben und irgendwo da unter die Bunkerde gebracht, wo diese in bedeutender Dicke liegt. Diese Arbeit nennt man hier „Woelen“ (Wühlen). Zurückgebliebene Stücke „Kienhout“ (Kienholz), die bei der Abtorfung nicht entfernt wurden, werden jetzt abgeräumt, und auch die beim Trocknen des Torfes liegengelassenen Stückchen Torf werden jetzt so gut wie möglich entfernt. Letztere sind nämlich schädlich für die spätere Kultur. Dann wird auf die ausgebreitete Schicht Bunkerde eine Schicht Sand aus den Gräben und Wicken gebracht. Diese ist meistenteils ungefähr 8 cm dick. Eine zu dünne Sandschicht begünstigt die Gefahr für Spätfröste, eine zu dicke Schicht gibt einen minder fruchtbaren Boden. Ziemlich grobkörniger weisser oder gelber Sand scheint am geeignetesten zu sein. Danach wird der Boden ein paar Mal gepflügt und geeggt oder mit dem Kultivator bearbeitet zur Mischung der Sandschicht mit \pm 4 cm Bunkerde. Das Gemisch von \pm 8 cm Sand mit \pm 4 cm Bunkerde ist die Ackererde des Veenkolonialen Bodens. Sie ruht also auf Bunkerde.

In der Zeit vor dem Jahre 1890 wurde zum Anbau der ersten Frucht in der Regel mit 30—40 Lasten zu je 1770 kg städtischen Kehrichts pro ha gedüngt; zur zweiten Frucht im nächsten Jahre mit 20—30 Lasten. Das hat sich fast vollständig geändert. In der jetzigen Zeit wird zwar vor wie nach etwas Kehricht angewendet, aber die Anwendung von Kunstdünger ist fast ganz allgemein geworden. Man düngt jetzt zur ersten Frucht — Kartoffeln — mit: 1400—1600 kg Kalimagnesia mit ± 26 % K₂O, hier bekannt als Patentkali, pro ha, also etwa 360 bis 400 kg K₂O; 800—1200 kg Superphosphat und 800—1000 kg Chilisalpeter; Kalk nur ausnahmsweise. Neben Thomasschlackenmehl oder Kehricht wird kein Kalk verwendet. Zur zweiten Frucht — wieder Kartoffeln — bringt man ungefähr dieselben Mengen Kunstdünger in den Boden. Wohl nirgendwo in der Welt werden solche Mengen Kunstdünger pro ha angewendet. In den ersten zwei Jahren der Urbarmachung werden in der Regel Kartoffeln angebaut, im dritten Hafer oder Roggen mit Kleeuntersaat, im vierten Klee zur Weide, dann wieder Kartoffeln u.s.w.; meistens ein um das andere Jahr abwechselnd Kartoffeln und Hafer oder Roggen. Etwa die Hälfte der ganzen Fläche kultivierten Veenkolonialen Bodens wird jährlich mit Kartoffeln bebaut.

PROFIL LEEGMOOR (dalgrond)
bei Herrn J. Hadders Azn., Valthermond.

	Tiefe in cm.	in Prozenten auf Trockensubstanz			pH	in Prozenten auf organischer Substanz	
		organische Substanz	austausch- fähiger Kalk	Stickstoff		austausch- fähiger Kalk	Stickstoff
Oberkrume	0—12.5	17.2	0.515	0.41	5.8	3.0	2.4
Übergangsschicht . .	12.5—15	29.1	0.850	0.51	4.9	2.9	1.75
unverwittertes Hoch- moor (Bonkaarde) . .	15—50	86.5	1.305	0.97	3.9	1.5	1.1
diluvialer Sand . . .	50—?	0.8	0	0	4.1	0	0

BEILAGE VI.

Der „Hondsrug“ ist ein ziemlich niedriger Höhenrücken, der sich in N.—NO. Richtung über die Provinz Drente erstreckt. Auf dem nördlichsten Teile des „Hondsrug“ ist die Stadt Groningen entstanden.

Dieser Höhenzug besteht aus südlichem, grandigem, sandigem und lehmigem Material, das von den grossen Flüssen, Rhein und Maas, herbeigeführt wurde. Leitgesteine sind Lydit und weisser Quarz.

Über diesen südlichen Rücken ist eine Schicht von Geschiebelehm von baltischen Ursprung gelagert. Diese enthält viele grosse Geschiebe, wie Granit, Porphyr, Quarzit u.a. Diese Schicht ist z.B. unter der Stadt Groningen sehr mächtig.

Im Süden bei Emmen findet man gemischtes Material (Baltisches und Südliches) an der Oberfläche. Hier und da finden sich Aufpressungen und Zusammenstauchungen, die durch das Inlandeis hervorgerufen sind. Viele Steine zeigen Glazialschrammen und -Schliffe. Die Farbe des Geschiebelehmes ist unten oft rot, oben durch Verwitterung grau. Auf den Geschiebelehm lagert sich unter Umständen noch eine Schicht Ortstein und Bleisand. Auf diesem Rücken liegen eine grosse Anzahl Megalithgräber oder „Hünnebetten“ aus der Steinzeit.

PROPOSED METHODS.

I. SOME REMARKS ON THE APPLICATION OF THE QUINHYDRONE ELECTRODE FOR SOIL RESEARCHES,

according to

Prof. Dr. Einar Biilmann, Kopenhagen.

It is only because Mr. Kappen has asked me to do so that I rise to speak in this assembly of pedologists, and I must ask you not to forget that in a reality, I am only a very modest organic chemist.

Since 1920, when I published my first paper on the quinhydrone electrode, it has been applied in a great number of different ways, and I shall not try to conceal that I have been very pleased to see this, and I specially want to thank you, because you have tried to apply the electrode in soil researches, but I must admit that I am always a little afraid the electrode will be applied, when it ought not, and that this will somewhat harm its reputation. I do not address myself to you to recommend you the application of the quinhydrone electrode in pedology. The work of colleagues present here has made superfluous all recommendation, but I want to explain the qualities of the electrode and to point out some facts which can give rise to errors.

First of all I want you to bear in mind that the quinhydrone consists of one molecule of quinone and one molecule of hydroquinone. In an aqueous solution the quinhydrone dissociates in these components so that you obtain in the solution the proportion of concentrations 1 between the quinone and the hydroquinone. And as long as you keep this proportion of concentrations when applying the indicated formulas for the quinhydrone electrode you will obtain the correct values of pH.

It is quite possible that a substance as soil is apt to change

the proportion between quinone and hydroquinone, perhaps the quinone is reduced, or the hydroquinone is oxidized, or it may be that the soil adsorbs selectively the components of the quinhydrone.

Evidently one or several of these effects nearly always take place, and the fact that we are able to apply the quinhydrone electrode for the purpose of soil research is essentially due to the circumstance that the found potential is not proportional

with the fraction $\frac{\text{conc. quinone}}{\text{conc. hydroquinone}}$, but with the logarithmus

of this fraction. When you only want to obtain an exactitude of 0.1 in the values of pH — and the exactitude of the samplings of soil does not seem to require more — you may in fact allow the fraction of the concentrations to deviate considerably from unity.

The researches communicated here by different colleagues give rise to the question: How is the measurement to be carried out? First of all we have to make the solution or mixture (suspension), the pH of which we desire to determine. How this is to be done does not depend on the electrode we are going to use for the determination (the hydrogen electrode or the quinhydrone electrode). As the soil is not examined with its natural contents of moisture, but rather considerable amounts of water are added, the question arises whether or to which extent the pH value depends on the proportion soil: water, and further which is the proportion we have to apply in order to obtain results of practical use. I think that this proportion may only be fixed through further systematical investigations, and that perhaps it may only be possible to obtain a conventional prescription. But quite independently of the applied proportion between water and soil the realisation of equilibrium will be indispensable in order to obtain reproducible values. Consequently further researches on the influence of the time of shaking the mixture of soil and water may be desirable.

I have tried to solve the problem in the most simple way, by placing the platinum electrode deep into the mixture of soil and water because I presume that the film of water between the platinum foil and the soil particles in contact with it, comparatively quickly will obtain equilibrium with the soil particles, as these present a very large surface. I on purpose

point out that as electrode I do not use a wire but a platinum foil. In this way I want to obtain the influence of a great part of the paste of soil and water for the production of the potential, and so I try to abolish the influence of the heterogeneousness of the soil sample. Then it is of no importance if the supernatant liquid may not have attained the equilibrium, as the potential only will be influenced by the liquid which is in contact with the platinum. Numerous experiences as to the reproductibility of the determinations prove that this method, at least in a lot of cases, can be applied with good result. Now after all, it must be the pedologists themselves who are to decide whether they wish a determination of pH in the paste of soil and water, or if they want it in the clear, eventually filtered soil extract. As to me, my task should only be to tell you, how the pH value is to be determined with quinhydrone.

I shall now put the question: How do we know that we obtain the exact values of pH with quinhydrone? It would be natural to compare the results of determinations with the hydrogen electrode, and especially Dr. Christensen and Tovborg-Jensen have made a great deal of determinations with the purpose of verifying them, and they have found that they were in good accordance with each other. But in some cases the two electrodes do not agree well, and then it is impossible to know beforehand if the quinhydrone electrode or the hydrogen electrode gives the exact — or the most exact — value. And to this comes the fact that, when applying the hydrogen electrode, we are forced to measure in a mixture which is agitated, and in which there is perhaps not yet equilibrium between soil and water, and further it may happen that the current of hydrogen may remove the carbondioxide from the mixture, and consequently, in many cases, we cannot expect to find the two electrodes in good accordance with each other.

If you have tried to make soil researches with the quinhydrone electrode you will know that it may happen that the potential is not stable, but is changing by and by. Then the question arises: When is it time to take the reading?

I want here to point out that one of the characteristics of the quinhydrone electrode is that when no special influence is present, it will obtain the exact potential instantly and keep it constant for a long time. If you observe that the potential

of the electrode is drifting by and by, then you may suppose that the soil substance influences more and more as time passes the components of the quinhydrone, on account of which the molar proportion between quinone and hydroquinone by and by will obtain an increased deviation from unity, which means a corresponding change of the potential. When this influence (oxidation of hydroquinone, reduction of quinone or selective adsorption) is ended, the potential may be constant, which however does not at all mean that you can use this constant value for the determination of pH. On the contrary, just the said constant value may be the wrongest of all the readings! The potential of the electrode found just after the quinhydrone has been added is the value most free from such influences. So the first value of the potential is the exact or at least the most exact value for the determination of pH.

I have tried to point out in the most simple way a few qualities of the quinhydrone electrode, which are important, when it is applied to practical soil researches and to show you some facts which may give rise to errors. In this connection, I want to attract your attention to the influence of temperature on the constants you use, when you want to find out pH, and to tell you to make sure you use reliable comparison electrodes.

I shall not go into details here, but I want to sum up the main points of the technic for the use of the quinhydrone electrode:

The mixture of soil and water, which is to be examined, is prepared, then quinhydrone is added to it, and it is shaken for a few seconds. Then the platinum electrode is put deep into the precipitated mixture of soil and excess of quinhydrone, and the reading is taken without delay.

This is what I am able to say to-day, but I hope that the experiences of my dear colleagues will contribute to find out all that may give rise to errors and that together with my friend, Doctor *Harald Christensen*, who has so great merit in the reaction chemistry of the soil, I may have the opportunity to lend a hand to the working out of the whole question.

II. METHODS FOR THE DETERMINATION OF HYDROLYTIC ACIDITY AND OF EXCHANGE ACIDITY,

according to

Prof. Dr. H. Kappen, Bonn.

1. Determination of Hydrolytic Acidity.

One hundred grammes of air-dry soil are shaken for one hour with 250 cc N sodium or calcium acetate solution in an end-over-end shaker. After filtering, 125 cc of the filtrate are titrated with 0.1 N alkali using phenol phthalein as indicator.

The need for alkali in the titration shows that the soil has ceased to be saturated with bases, and that unsaturation, depletion of bases, and acidification has set in. For soils of similar mechanical composition the alkali titre is a comparative measure of the degree of acidification of the soil. When the alkali titre is small, the reaction of the soil may still be on the alkaline side.

If the soil is acid in reaction, the determination of the hydrolytic acidity provides, for practice purposes, a sufficiently accurate measure of the amount of lime needed to bring the soil to neutrality. For this purpose, normal calcium acetate is used, and the alkali titre of 125 cc of the filtrate is multiplied by the factor 4.5, to give the number of double centriers of pure CaCO_3 needed per hectare (weight of soil per hectare 3.000.000 kilogrammes). This method is applicable to all acid *mineral soils*.

2. Determination of Exchange Acidity.

One hundred grammes of air-dry soil are shaken for one hour with a normal potassium chloride solution in an end-over-end shaker. After filtering 125 cc of the filtrate are titrated with 0.1 normal alkali with phenol phthalein as indicator.

Since exchange acidity appears only with further advanced acidification of the soil, it can be used for measuring the degree

of acidity of the soil. According to *Daikuhara* the amount of lime needed for removal of exchange acidity from the soil can be obtained by multiplying the above alkali titre by 3.5. This gives the so-called total acidity, which, on the assumption that the weight of soil per hectare is 3.000.000 kilogrammes, must be multiplied by 1.5 in order to obtain the amount of double centners of pure CaCO_3 per hectare needed for neutralising the soil. The total acidity may be ascertained more accurately by a more cumbrous method which consists in allowing the soil to settle after shaking with KCl solution, pipetting off 125 cc of the clear liquid for titration (y_1) replacing this liquid by fresh KCl solution, shaking a second time, again allowing to settle, and again pipetting off and titrating 125 cc of the clear liquid. If the second titre is y_2 then according to *Daikuhara's* formula:

$$S = 2 \left(y_1 + \frac{a_1}{1-K} \right)$$

when S = the total acidity, y_1 is the first alkali titre, $a_1 = y_2 - \frac{y_1}{2}$, y_2 being the second alkali titre, and K is a constant which *Daikuhara* found to be 0.85.

(*Daikuhara*, Bulletin of the Imperial central agrikultural Experiment Station, Japan, Vol. 2, No. 1, pp. 32—34).

III. METHODS FOR THE DETERMINATION OF EXCHANGEABLE BASES.

1. *Hissink's method, Internat. Mitt. Bodenkunde 12, 104 (1922).*

a. *Determination of exchangeable or adsorptively bound lime and magnesia in clay soils.*

Twenty five grammes (or for soils rich in humus 10 gm) of fine earth are placed in a beaker with about 100 cc of a N NaCl solution at 80—90° C. After stirring several times and standing overnight the supernatent liquid is passed through a filter into a 1 litre measuring flask. The soil is then transferred quantitatively on to the filter with NaCl solution, and leached with that solution. If the filtrate comes through turbid it is poured back on to the filter till clear. When the litre flask is full the funnel is transferred to a second litre flask and leaching continued until this is full. Lime is determined in each litre of filtrate separately either gravimetrically (addition of NH₄Cl and precipitation with ammonium oxalate, ignited and weighed as CaO) or volumetrically (addition of NH₄Cl, precipitation with ammonium oxalate, filtration, solution in H₂SO₄ and titration with KMnO₄). The difference between the values for the two litres gives the content of exchangeable lime.

Exchangeable magnesium can be determined in the filtrate from the calcium determination, but this is better carried out as under b.

The second litre contains only traces of magnesia. In the case of soils not containing CaCO₃ the second litre is also practically free from calcium.

b. *Determination of exchangeable or adsorptively bound magnesia, potash and soda in clay soils.*

Fine earth is treated in a beaker as above with a warm N solution of NH₄Cl. When, as is usually the case, only small amounts of magnesia, potash and soda are present in an adsorp-

tively bound form, leaching to $\frac{1}{4}$ litre is sufficient. If somewhat larger amounts are present, as in the case of clay soils which have been flooded with sea water, or in "Kwelder" soils, one must leach to $\frac{1}{2}$ litre. For the determination of MgO, K₂O, Na₂O, the half litre is evaporated to dryness, and NH₄Cl is driven off as far as possible by careful heating over a small flame. If no platinum basin is available a porcelain basin may be used. After removal of ammonium salts, traces of SiO₂ are removed in the usual way. In the filtrate, after removal of calcium, the magnesia, potash and soda are determined in the usual way. Usually potash and soda are determined directly in a duplicate. This gives a control.

Note.

It is recommended to use less than 25 gm of soils rich in humus. In acid sandy humus soils, (up to 20% humus and up to about pH 6) only traces of CaO (0.002%) will be found in the second litre when 25 gm soil are used. For very humic, neutral soils (humus content 50 %, pH 6.5—8) which are thus very rich in "humuslime" it is best to use only 10 gm of soil.

2. The simplified methods of Gedroiz.

a. *The hydrochloric acid method (with 0.05 n HCl)*, Soil Science 16, pp. 473—74 (1923).

5—25 gm of soil, depending on the abundance of absorbed bases in the soil and details of analysis, are treated in the cold with 25—50 cc of 0.05 N HCl (exactness is not necessary here) in a small porcelain dish, and the suspension is then transferred upon a filter (hardened paper No. 602) in a funnel, using the same acid; the soil is then washed with the same acid until the filtrate shows no trace of calcium. It is useless to make the test before about 300 cc of filtrate is obtained. In making the test, one has to keep in mind that the HCl extracts some aluminium; it should, therefore, be carried out as follows: the filtrate is neutralized with ammonia, warmed to boiling, some oxalic acid is added until all the precipitated Al(OH)₃ is redissolved, then some ammonium oxalata is added.

The filtrate is treated as follows: it is evaporated to dryness on addition of some nitric acid, the organic matter is destroyed with aqua regia; the residue is dried for 30 minutes at 125—150°C,

is dissolved in dilute HCl on warming and the SiO₂ is filtered off. To determine calcium and magnesium in the filtrate, the iron and aluminium have to be precipitated out; about 10 cc of N solution of NH₄Cl should be added to the liquid to make the filtration of the higher oxides. In determining the alkalies, the higher oxides and magnesium are separated by lime water. All these operations are carried out as soon as possible, since it is easy to contaminate the replaced bases by others.

b. *Simplified method with n NH₄Cl*, Zhurnal Optinoi Agronomii 19, 226 (1918).

Soil equivalent to 25 gm of air-dry soil and 250 cc of 1 N ammonium chloride solution are shaken together a few minutes, and then the supernatant liquid is poured as completely as possible on to a No. 602 Sch. and Sch. filter paper of 22 cm diameter. The filtrate is collected in a 500 cc cylinder. Exactly half of the filtrate is taken for the composite sample of all the filtrates, and two 50 cc portions of the remainder are taken for the determination of calcium and magnesium and of sodium and potassium respectively. The rest of the liquid is discarded. The whole of the soil is then transferred to the filter with 200 cc of ammonium chloride solution. Of the further 200 cc filtrate collected, 100 cc are used for the composite sample, and the rest discarded. A further 200 cc of ammonium chloride solution are poured on the soil in the filter, 100 cc of the filtrate taken as before for the composite sample, and so on until the filtrate is free from calcium. Usually from five to ten treatments are needed. The amount of bases in the final composite sample, multiplied by 2, gives the amounts replaced from 25 gm of soil. When it is not intended to determine the bases in the filtrate from the first treatment separately, the quantity of soil may be reduced to 10 gm, and the whole of the filtrates can be collected together directly in one vessel.

3. Method for the determination of replaceable bases in soils by *Walter P. Kelley*, University of California Publications, The Agricultural Experiment Station of the College of Agriculture, Technical Paper, No. 15; September, 1924.

The method is based on the idea that by treating a soil with

a solution of NH_4Cl , the amount of NH_4^+ that is absorbed by the soil is a measure of the total cations replaced.

Twenty-five gm of dry soil and 250 cc normal NH_4Cl solution are placed in a flask, shaken by hand and then held overnight in an oven at 70° C . The following morning the contents of the flask are thrown on a folded filter. After the solution drains through the filter, the soil remaining in the flask is transferred to the filter and the residue is leached with successive portions of normal NH_4Cl solution until 1000 cc of filtrate is obtained.

Eight hundred cc of the filtrate is transferred to a large porcelain dish and concentrated to a small volume on a water bath. Fifty to 75 cc strong HNO_3 is then added and the evaporation continued to dryness. By this means the NH_4Cl is decomposed and a residue obtained consisting of nitrates of the bases extracted from the soil together with small amounts of SiO_2 . The residue is brought to dryness two or three times after adding strong HCl in order to convert the nitrates into chlorides and dehydrate the silica. After removing the SiO_2 by filtration, the bases are determined by the use of standard methods of chemical analysis.

The soil residue remaining after the extraction with NH_4Cl is leached with distilled water until free from Cl. It is then transferred to a flask, 400 cc H_2O and 50 cc strong NaOH solution added and the NH_4^+ determined by distillation.

The above method is recommended for routine use. Where especially accurate results are desirable the following modification is suggested:

After digesting the soil overnight with the ammonium chloride solution at 70° C , decant the supernatent liquid through a folded filter paper and redigest the soil with a second portion of hot normal ammonium chloride for an hour or so. Then transfer the contents of the flask to the filter referred to above and leach with ammonium chloride solution to one liter. The bases are determined in the filtrate as described above.

The adhering and occluded NH_4Cl is removed by leaching with methyl alcohol and the leaching continued until the soil is free from Cl. Then the absorbed NH_4^+ is determined as given above.

If CaCO_3 is present in the soil, the Ca content of the NH_4Cl extract will be too high for the reason that CaCO_3 is distinctly soluble in NH_4Cl solution. In this case a correction must be

introduced based upon a determination of the amount of CaCO_3 dissolved. Where appreciable amounts of soluble salts occur, an additional correction must also be made based on the determination of the water soluble bases.

IV. METHODS FOR THE DETERMINATION OF THE SATURATION VALUE.

1. *Hissink's method.*

Literature: — Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung, Part A, Vol IV (1925); Trans. Faraday Soc. No. 60, Vol. XX, Part 3, April 1925, 560—562.

The state of saturation of the soil (V) is defined as the ratio of the amount of absorptively bound bases in the soil (S) to the amount of bases that the soil is capable of binding (T) both values being expressed in equivalents. Thus, $V = \frac{100 S}{T}$. The value $T-S$ is the acidic hydrogen, that is the still "unsaturated" hydrogen of the „clay and humic acids".

In the titration of very weak acids the usual method with indicators breaks down, since the colour change is too gradual, owing to the strong hydrolysis of the salts formed. Very weak acids are also not titratable potentiometrically since the pH curve runs almost horizontal in the neighbourhood of the saturation or equivalent point. A conductometric method is therefore indicated.

• *Conductometric Determination of $T-S$.*

In the conductometric determination of $T-S$ with the use of NaOH, a curve is obtained which is similar to that for boric acid, but the hydrolysis is so considerable from the outset that no point of intersection can be determined. Titration with baryta gives better results. Since equilibrium is obtained but slowly, the soil must be shaken for several days with baryta. Soil is placed in a series of flasks with increasing quantities of baryta and shaken occasionally during four days. The electrical conductivity is then determined. Baryta was chosen instead of lime owing to the low solubility of the latter. The results are plotted graphically with the original amounts of baryta as abscissae and the final conductivities as ordinates. Even with baryta a

fairly considerable hydrolysis occurs. The straight line of neutralisation, however, runs at first fairly close to the horizontal axis, so that one can take the point of intersection of the baryta line with the axis of abscissae as the "equivalent point" without serious error.

A simpler method of determination of T—S is as follows:

Since the conductivity of a solution, under otherwise similar conditions, is proportional to its concentration, the baryta remaining in solution may be determined analytically, and the results plotted as ordinates in place of the conductivities.

Details of method for determination of T—S.

25 gm (see addendum) of air-dry soil (2 mm sieve) are placed in each of a series of well closed, wide test tubes, containing increasing amounts of 0.1 N baryta, water is added to 50 cc and the tubes are shaken occasionally during three days. At the end of four days the clear liquid is pipetted off and titrated to phenol phthalein with acid. When the suspension remains turbid, only traces of baryta are present in the solution, and titration is unnecessary. The amounts of baryta originally taken are plotted as abscissae and the amounts remaining in solution are plotted as ordinates. The resulting curve is similar to that for conductometric titration. The straight part of the curve (the baryta branch) is produced till it cuts the axis of abscissae, the value at the point of intersection ("Equivalent" or "Saturation" point) being taken as that of T—S. It is thus necessary to determine only a few points on the baryta branch of the curve, and unnecessary to titrate in the case of the tubes which contain turbid solutions.

The values of S and T—S are calculated as milligram equivalents of baryta per 100 gm of soil dried at 105° C.

Addendum. It is uncertain whether different results are obtained by using other proportions of soil to liquid. It is recommended that the influence of this proportion should be further investigated, and also theoretically considered. It is tentatively proposed that the influence of the proportion of soil to liquid should be eliminated by taking in all cases such a quantity of soil that, in the case of clay soil, about 2 gm of clay (Fractions I and II) and in the case of humic soils, about 0.25 gm humus, are used for every 50 cc of solution. If sufficient soil is available.

it is best to work with 8 gm of clay (Fractions I and II) or 1 gm of humus and 200 cc of liquid. In the case of humus-clay soils, 8 gm of clay are taken as equivalent to 1 gm of humus; a humus-clay soil with 15 % humus and 40 % clay (I and II) is thus equivalent to a humus soil with $15 + (40/8) = 20$ % humus (5 gm soil to 200 cc liquid).

2. Method for the Determination of Absorption capacity of *B. W. Bobko* and *D. L. Askinasi*, Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung, Part A, Vol. IV, pp. 103—105 (1925).

Ten grams of air-dry soil are passed through a 1 mm sieve and worked up in a porcelain basin with a small quantity of N BaCl₂ solution (1). The soil is then washed with N BaCl₂ solution on to a filter paper in a funnel. To prevent the soil from being disturbed, it is covered with a circle of filter paper which is weighted with pieces of glass. Ba displaces Ca, Mg and other absorbed bases from the soil, and takes their place in the absorbing complex. The leaching of the soil with BaCl₂ is continued until no Ca is detectable in the filtrate (2) (after precipitation of Ba with ammonium chromate). The soil is then washed with water until no further reaction is given for Ba (3). For the displacement of the absorbed Ba from the soil, the latter is treated with N HCl (4); Ba is determined in the filtrate as BaSO₄ according to Treadwell. The result, which is calculated on 100 gm of oven-dry soil and is expressed as Ca or CaO, gives the absorption capacity of the soil.

(1) The neutrality of this salt must be tested; on the addition of 1—2 drops of N HCl the solution must become rose coloured in presence of methyl orange.

(2) For acid soils, the leaching with BaCl₂ must be continued until the reaction of the filtrate does not differ from that of the original BaCl₂ solution.

(3) With ammonium chromate.

(4) When it is required to measure, in addition to the absorption capacity of the soil, also the alteration in that capacity as a result of the successive treatments with BaCl₂ and HCl, then according to *Bobko* and *Askinasi*, 0.05 N HCl is used for the extraction. For the ordinary determination of the absorption

capacity, however, a stronger $\left(\frac{N}{1}\right)$ HCl is used.

3. The method of Dr. *Alfred Gehring* and Dr. *Ottmar Wehrmann*.

One hundred ccs of saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ are added to 25 gm of air-dry soil and the whole carefully heated to exactly 60° C , with a thermometer in the liquid. The thermometer is then washed down with 5 cc of water, so that a total volume of 105 cc of liquid has been added to the soil. After standing for 24 hours phenol phthalein is added and CO_2 is carefully led in until the colour is discharged. The whole is then well boiled to decompose any calcium bicarbonate, and sufficient NaCl is added to make a normal solution in the 105 cc of liquid present. After standing for a further 12 hours, the whole is filtered, and the residual soil leached with NaCl solution according to *Hissink's* directions for the determination of exchangeable calcium. CaO is determined in the first and second litres of filtrate. The difference between these two values gives the maximum amount of CaO that the soil is capable of holding.

A critical discussion of this method will appear in a forthcoming number of the *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung*. With references to the calculation of the amounts of lime needed for different types of soil, see the author's communication to the German Society of Soil Science at Düsseldorf last September, which will also appear shortly in the *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung*. A repetition of the experiences and observations there described is therefore unnecessary here.

V. THE DETERMINATION OF THE LIME REQUIREMENTS OF THE SOIL

by

H. B. Hutchinson and K. MacLennan,

Rothamsted Experimental Station.

(Reprinted from the Chemical News, London, 1914).

The solution of calciumbicarbonate may be prepared by passing a current of carbon dioxide into a suspension of calcium carbonate in distilled water, or by means of a "Sparklet" or refillable sodawater syphon, where bulbs of compressed carbon dioxide are used. The latter method is the more convenient, and permits of the preparation of a saturated solution within quite a short time. A large excess of carbonate must be used in order to provide an abundance of small particles which readily pass into solution; the contents of the syphon may be diluted with one-third its volume of distilled water before filtering, and this will result in the formation of a solution of approximately N/50 strength.

For a determination of acidity, or lime requirement, 10—20 grms of the soil are placed in a bottle of 500—1000 cc capacity together with 200—300 cc of the approximately N/50 solution of calcium bicarbonate, and the air in the bottle is displaced by a current of carbon dioxide in order to insure against possible precipitation of the calcium carbonate during the period of determination. The bottle is then placed in a shaking machine for three hours, after which time it is opened, the liquid is filtered, and a portion of the filtrate equal to half of the orginial amount of bicarbonate solution is titrated against N/10 acid, using methyl orange as indicator. The difference between this final titration and that of the initial solution represents the amount of calcium carbonate absorbed, each cubic centimetre of N/10 acid being equal to 5 mgrms calcium carbonate.

VI. METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE UNSATURATION OF THE SOIL WITH BASES,

according to

Prof. K. K. Gedroiz, Leningrad.

Chemische Bodenanalyse, translated from the Russian by Dr. L. Frey, Riga, 1926, p. 139 (Gebr. Borntraeger).

The principle of the method consists in replacing the exchangeable hydrogen from the soil, and bringing it into solution, by means of the neutral solution of any salt.

Barium chloride is best suited to this purpose. The BaCl₂ solution must be neutral to litmus paper and methyl orange (Neutralise exactly with HCl beforehand). The concentration of the BaCl₂ solution should not be less than 0.5 N; it is best to use a normal solution (122 gm BaCl₂, 2 H₂O per litre). Solutions of chemically pure BaCl₂ are almost always neutral.

10—25 gm soil (or larger quantity if soil is only slightly unsaturated) are treated with 20—25 cc BaCl₂ solution in a porcelain basin. The whole is then transferred with more of the same solution on to a hard filter (No. 602), and leached with BaCl₂ solution until the filtrate is quite neutral. This is first tested with blue litmus paper, and when neutral to this, with methyl orange: about 10 cc of the filtrate are collected in a beaker and a drop of indicator solution is added; if the liquid is still acid (rose coloration) it is added to the rest of the filtrate and leaching is continued. The filtrate is best collected in a litre measuring cylinder.

To the filtrate, which is concentrated on the water bath if necessary, methyl orange is added, together with standard alkali (0.02 N BaCl₂ must be added to the alkali to ensure its freedom from carbonate) until aluminium hydroxide is completely precipitated (the more unsaturated the soil, the more aluminium goes into solution as chloride). The addition of alkali is neces-

sary for the determination of the acids which hold aluminium in solution; the alkali should be added in the smallest possible excess, in order to avoid the solution of aluminium hydroxide. An aliquot part is then filtered into a capacious beaker, and the excess of alkali determined by titration with 0.02 N HCl, using another beaker containing an equal amount of water and methyl orange as standard. Since a large volume of liquid must be used for titration, it is necessary to determine the correction for the barium chloride solution, by titrating a known volume of that solution (e. g. 200 cc) with methyl orange as indicator to the same tint as that obtained in the titration of the soil extract. The corresponding correction must be calculated in every determination of unsaturation, from this value and the volume of the extract.

The titre of the extract (the number of ccs of 0.02 N alkali added to the extract, minus the number of ccs of 0.02 N HCl used in the back titration, is calculated for the whole volume of the extract, and the calculated correction for the whole volume is added) is then calculated to 100 gm of soil; thus one obtains the volume of 0.02 N HCl equivalent to the absorbed hydrogen ion of the soil. The degree of unsaturation can be expressed by this volume. If it is desired to ascertain the percentage of absorbed hydrogen in the soil, the above volume is multiplied by 0.00002. The degree of unsaturation can also be expressed as any other cation, e. g. as Ca (or CaO); for this purpose the above volume is multiplied by 0.0004 (for Ca) or by 0.00056 (for CaO). The volume obtained expresses the amount of Ca (or CaO) needed for the complete saturation of 100 gm of soil with bases; i. e. this value is that of the requirement of the soil for Ca or CaO.

Note.

The determination of hydrogen ion in soil, by the above method, is not specially accurate; this inaccuracy may be specially noticeable in the case of soils of the first degradation stage. Much more accurate results are obtained by the electrometric method using the hydrogen electrode, but for this method special apparatus is needed.

On the basis of the determination of absorbed bases and absorbed hydrogen, the following values, characteristic of the soil and its absorbing complex, can be calculated.

The meaning of these values can best be made clear by the following example.

Example. Soil contains absorbed bases as follows: CaO—0.822 %, MgO—0.112 %, Na₂O—0.088 %, H—0.011 %. Thus for 100 gm soil, in milliequivalents the values are: Ca = 29.3, Mg = 5.6, Na = 2.8, H = 11, total 48.7, this value, 48.7 is the absorption capacity, in milligram equivalents, of 100 gm of soil.

From the above values may also be calculated the proportion of the absorbed cations. In 100 milligram equivalents these are Ca, 60.2; Mg, 11.5; Na, 5.7; H, 22.6.

The degree of unsaturation of the soil with bases (or the coefficient of unsaturation) is the value showing what part of the zeolite and humate cations consists of hydrogen, i. e. $11/48.7 = 0.226$ or 22.6 %. The degree of saturation of the soil

with bases (or coefficient of saturation) is $\frac{48.7 - 11}{48.7} = 37.7/48.7 = 0.774$ or 1—0.226, or 77.4 %.

The degree of saturation of the soil with Ca = 60.2 %; with Mg = 11.5 %; and with Na = 5.7 %.

VORGESCHLAGENE METHODEN.

I. BEMERKUNGEN ÜBER DIE ANWENDUNG DES CHINHYDRONS BEI BODENUNTERSUCHUNGEN

von

Prof. Dr. *Einar Büllmann*, Kopenhagen.

Nur die direkte Aufforderung des Herrn Professor *Kappens* bringt mich dazu hier im Kreise der Pedologen das Wort zu nehmen, und zwar mit der Bitte, dass man nicht vergesse, dass vom Haus aus bin ich kein Pedologe, sondern ein ganz bescheidener Organiker.

Seit meiner ersten Publikation über die Chinhedronelektrode (1920) hat diese eine ganze Menge von höchst verschiedenen Anwendungen gefunden, und ich will gar nicht versuchen zu verbergen, dass mich dies sehr erfreut hat, und dass ich auch Ihnen, Meinen Herren Kollegen, für ihre Bestrebungen die Elektrode in der Bodenuntersuchung einzuführen dankbar bin. Gestehen muss ich aber, dass ich immer fürchte, dass man die Elektrode auch in solchen Fällen verwenden werde, für die sie nicht verwendbar sei, und dass mein Kind dabei etwas kompromittiert werde. Ich nehme somit das Wort nicht um Propaganda für die Verwendung der Chinhedronelektrode in der Pedologie zu machen. Die Arbeiten anwesender Kollegen haben auch jede Propaganda überflüssig gemacht. Sondern gestatte ich mir das Wort zu nehmen um das Wesen der Elektrode zu erklären und auf einige Fehlerquellen aufmerksam zu machen.

Erstens bitte ich, dass man bedenke, dass das Chinhedron eine Verbindung von 1 Molekel Chinon mit 1 Molekel Hydrochinon ist. In wässriger Lösung dissoziiert das Chinhedron zu diesen Komponenten, so dass man in der Lösung das Konzentrationsverhältnis 1 zwischen Chinon und Hydrochinon hat. Und nur

so lange dieses Konzentrationsverhältnis bewährt wird, kriegt man die richtige pH-Werte bei Verwendung der für die Chinhydronelektrode angegebenen Formeln.

Ein Körper wie die Bodensubstanz besitzt aber in hohem Grade die Möglichkeit, diese Proportion zwischen Chinon und Hydrochinon zu ändern, sei es, weil Chinon reduziert oder Hydrochinon oxydiert wird, oder dass die Bodensubstanz die genannten Komponenten des Chinhydrons selektiv adsorbiert.

Wahrscheinlich darf man annehmen, dass eine oder mehrere dieser Wirkungen sich in den meisten Fällen geltend machen, und dass man überhaupt die Chinhydronelektrode bei Bodenuntersuchungen verwenden kann beruht in hohem Grade darauf, dass das gefundene Potential nicht mit dem Bruche Konz. Chinon

Konz. Hydrochinon, sondern mit seinem Logarithmus proportional ist. Wenn man nur eine Genauigkeit von 0.1 in den pH-Werten anstrebt, — und die Einheitlichkeit des Probenehmens gibt wohl zu grösseren Aufforderungen keinen Anlass —, kann man tatsächlich recht weite Abweichungen vom 1 vertragen.

Die Untersuchungen, die von verschiedenen Kollegen hier mitgeteilt worden sind, geben zu der Frage Anlass: Wie soll man die Messung ausführen?

Man muss erst die Lösung oder Mischung (Aufschwemmung) herstellen, dessen pH man zu messen wünscht. Wie dieses gemacht werden soll ist davon ganz unabhängig, ob man mit Wasserstoffelektrode oder mit Chinhedron die Messung ausführt. Da man nicht den Boden mit seiner natürlichen Feuchtigkeitsgehalt misst, sondern relativ bedeutende Wassermengen zugibt, entsteht die Frage, ob und in welchem Grade der pH-Wert von der Proportion Boden : Wasser abhängt und welche Proportion man wählen muss um praktisch brauchbare Ergebnisse zu erhalten. Ich glaube, dass dieses nur durch weitere systematische Untersuchungen festgestellt werden kann, und dass man vielleicht nur zu einer konventionellen Vorschrift gelangen kann. Ganz unabhängig von dem Zahlenwert dieser Proportion ist es aber, dass man das Eintreten eines Gleichgewichtes zwischen Boden und Wasser voraussetzen muss um reproduzierbare Werte zu erhalten. Es scheint deshalb wünschenswert, dass weitere Untersuchungen auch über den Einfluss des Dauers des Schüttelns der Mischung von Boden und Wasser angestellt werden.

Ich habe versucht die Frage in einfachster Weise dadurch zu lösen, dass ich die Platinelektrode ganz tief in die Mischung von Boden und Wasser eintauche, von der Voraussetzung ausgehend, dass der Wasserfilm zwischen das Platinblatt und die daran anliegenden Bodenpartikeln relativ rasch in Gleichgewicht mit den Bodenpartikeln kommt, da diese eine sehr grosse Oberfläche darbieten. Ich mache ausdrücklich darauf aufmerksam, dass ich als Elektrode nicht einen Draht sondern eine Platinplatte verwende. Ich erziele dadurch die Mitwirkung eines grösseren Teils der Pasta von Bodensubstanz und Wasser für die Bildung des Potentials und suche so die Inhomogenität der Bodenprobe unschädlich zu machen. Ob die überstehende Flüssigkeit auch in Gleichgewicht ist oder nicht, wird ohne Belang sein da nur die Flüssigkeit, die mit dem Platin in Berührung ist, dass Potential beeinflusst. Dass dieses Verfahren wenigstens sehr oft gut verwendbar ist, beweisen zahlreiche Erfahrungen über die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen. Zuletzt wird es aber die Sache der Pedologen sein zu sagen, ob sie eine pH-Bestimmung in der Pasta von Boden und Wasser oder in dem klaren, eventuell filtrierten Bodenextrakt wünschen, und mir gebührt es nur zu sagen, wie man, so weit ich es beurteilen kann, dann den pH-Wert mit Chinhydron bestimmt.

Ich werde nun die Frage stellen: Woher weiss man, dass man mit Chinhydron richtige pH-Werte erhält? Am nahesten liegt es die Resultate mit Bestimmungen mit der Wasserstoffelektrode zu vergleichen, und namentlich Dr. Christensen und Tovborg-Jensen haben zahlreiche derartige Kontrollbestimmungen ausgeführt und gute Übereinstimmung gefunden. Es liegen aber auch einige Fälle vor die nicht Übereinstimmung zwischen den beiden Elektroden ausweisen, und man kann dann nicht im voraus wissen, ob es die Chinhydron-Elektrode oder die Wasserstoffelektrode sei, welche richtige oder die richtigste Werte gibt. Und dazu kommt noch, dass man mit der Wasserstoffelektrode in einer bewegten Mischung misst, in der vielleicht noch nicht Gleichgewicht zwischen Boden und Wasser erreicht ist, und weiter kann es eintreffen, dass man mit dem Wasserstoffstrom Kohlensäure auslüftet, so dass man in manchen Fällen gar keine Übereinstimmung zwischen den beiden Elektroden erwarten darf.

Wer Bodenuntersuchungen mit der Chinhydron-Elektrode ausgeführt hat, weiss, dass es auch eintreffen kann, dass das Poten-

tial nicht fest ist, sondern sich nach und nach ändert. Es fragt sich dann: wenn soll man messen?

Ich möchte hier darauf aufmerksam machen, dass eine der Eigentümlichkeiten der Chinhedronelektrode ist, dass sie, wenn keine besondere Einflüsse sich geltend machen, sofort das richtige Potential erhält und dieses lange ungeändert bewahrt. Wird eine Änderung des Potentials beim Stehenlassen der Elektrode beobachtet, dann kann man davon auf eine mit der Zeit fortschreitende Einwirkung der Bodensubstanz auf die Komponenten des Chinhedrons schliessen, wodurch das molare Verhältnis zwischen Chinon und Hydrochinon sich von dem ursprünglichen Werte 1 nach und nach mehr und mehr entfernt, was eine entsprechende Änderung des Potentials veranlasst. Wenn diese Einwirkung (Oxydation von Hydrochinon, Reduktion von Chinon oder selektive Adsorption) zu Ende gelaufen ist, wird das Potential konstant, was aber gar nicht bedeutet, dass man den konstanten Wert für die Bestimmung von pH benutzen kann. Vielmehr ist eben dieser konstant gewordene Wert der unrichtigste aller beobachteten Werte! Das Potential der Elektrode unmittelbar nach der Zugabe von Chinhedron ist der von Nebenwirkungen am wenigsten beeinflusste Wert. Der Anfangswert des Potentials ist somit der richtige oder wenigstens der richtigste Wert für die Bestimmung von pH.

Ich habe versucht einige Eigenschaften der Chinhedronelektrode, die für die Anwendung bei praktischen Bodenuntersuchungen von Bedeutung sind, in einfacher Weise darzustellen und auf Fehlerquellen aufmerksam zu machen. In dieser Hinsicht möchte ich noch auf den Einfluss der Temperatur auf die bei der Berechnung von pH zu benutzende Konstante aufmerksam machen, wie auch darauf, dass man mit zuverlässigen Vergleichselektroden arbeiten muss. Ich werde auf Einzelheiten hinsichtlich dieser Fragen nicht hier eingehen, sondern die Hauptpunkte der Chinhedronmessungstechnik so zusammenfassen:

Man stellt die zu untersuchende Mischung von Boden und Wasser dar, man gibt Chinhedron zu, man schüttelt ein Paar Sekunde, man taucht die Platinelektrode ganz in der sich absetzenden Mischung von Boden und überschüssigem Chinhedron, und man misst sofort.

Das ist was ich augenblicklich sagen kann. Ich hoffe aber, dass die Erfahrungen meiner werten Kollegen dazu beitragen werden, die verhandneten Fehlerquellen aufzuhellen, und dass

ich auch selbst in Mitarbeit mit meinem in der Reaktionschemie
der Boden so hochverdienten Freunde, Herrn Dr. *Harald
Christensen*, die Gelegenheit haben werde an der Bearbeitung
der ganzen Frage Teil zu nehmen.

II. DIE METHODEN ZUR BESTIMMUNG DER HYDROLYTISCHEN AZIDITÄT UND DER AUSTAUSCHAZIDITÄT

von

Prof. Dr. H. Kappen, Bonn.

1. Bestimmung der hydrolytischen Azidität.

100 g lufttrockener Boden werden mit 250 ccm normaler Natrium- oder Calciumazetatlösung eine Stunde lang im Rotierapparat geschüttelt. Von der abfiltrierten Lösung werden 125 ccm mit 0,1-normaler Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert.

Der Laugenverbrauch beim Titrieren zeigt an, dass der Boden bereits aus dem Zustande der Sättigung mit Basen in den des Ungesättigtseins, der Basenverarmung oder der Versauerung eingetreten ist. Bei physikalisch gleichartigen Böden ist die Höhe des Laugeverbrauches ein treffendes Vergleichsmass für den Versauerungsgrad der Böden. Bei geringem Laugenverbrauch kann die Reaktion des Bodens noch auf der alkalischen Seite liegen.

Liegt die Reaktion des Bodens auf der sauren Seite, so kann die Bestimmung der hydrolytischen Azidität mit einer für praktische Verhältnisse ausreichenden Genauigkeit zur Feststellung der Kalkmenge dienen, die zur Neutralisation des Bodens nötig ist. Zu diesem Zweck wird normale Calciumazetatlösung zum Schütteln benutzt, und die bei der Titration von 125 ccm des Filtrates erforderlichen Cubikzentimeter Lauge werden mit dem Faktor 4,5 multipliziert, um in dz pro ha (Bodengewicht 3000000 kg pro ha) die zur Neutralisation nötige Menge reinen kohlensauren Kalkes zu erfahren.

Diese Methode ist für alle sauren Mineralböden anwendbar.

2. Bestimmung der Austauschazidität.

100 g lufttrockener Boden werden mit 250 ccm normaler Kaliumchloridlösung eine Stunde im Rotierapparat geschüttelt. Von der abfiltrierten Lösung werden 125 ccm mit 0,1-normaler Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert.

Da die Austauschazidität sich erst bei schon weiter vorgeschrittener Versauerung einstellt, kann sie zur Kennzeichnung des Versauerungsgrades der Böden benutzt werden. Die zur Beseitigung des Austauschazidität nötige Kalkmenge erfährt man nach *Daikuhara* durch Multiplikation des ersten Titrationswertes mit dem Faktor 3,5. Man erhält dabei die sogenannte Gesamtazidität, die unter Annahme eines Bodengewichtes von 3000000 kg pro ha mit dem Faktor 1,5 zu multiplizieren ist, wenn man die zur Beseitigung der Bodenazidität nötige Menge reinen kohlensauren Kalkes in dz pro ha erfahren will.

In genauerer, aber umständlicherer Weise lässt sich die Gesamtazidität ermitteln, wenn man nach dem Schütteln mit Kaliumchloridlösung den Boden sich absetzen lässt, mit der Pipette 125 ccm der klaren Lösung zur Titration (y_1) abnimmt, diese fortgenommene Lösungsmenge durch reine Lösung ersetzt, zum zweiten Mal schüttelt, wiederum absetzen lässt und nochmals 125 ccm der klar gewordenen Lösung titriert. Der zweite Titrationswert sei y_2 . Dann lässt sich nach der von *Daikuhara* angegebenen Formel

$$S = 2 \left(y_1 + \frac{a_1}{1-k} \right)$$

die Gesamtazidität berechnen. In der Formel bedeutet S die Gesamtazidität, y_1 ist der erste Titrationswert für 125 ccm Kaliumchloridlösung, a_1 ist gleich $y_2 - \frac{1}{2}y_1$, worin y_2 der zweite Titrationswert ist, k ist schliesslich eine Konstante, die von *Daikuhara* zu 0,85 gefunden ist.

(*Daikuhara*, Bulletin of the Imperial central agrikultural Experiment Station, Japan, Vol II, No. I, Seite 32—34).

III. DIE METHODEN ZUR BESTIMMUNG DER AUSTAUSCHBAREN BASEN.

1. Die Methode *Hissink*, Intern. Mitt. für Bodenkunde 12, 104 (1922).

a. *Bestimmung der austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Mengen an Kalk und an Magnesia in Tonböden.*

25 Gramm, von humusreichen Böden 10 Gramm der Feinerde, werden in einem Becherglas mit etwa 100 ccm einer 80—90° heißen Lösung von N Natriumchlorid übergossen. Man schüttelt einigemale um und lässt während der Nacht stehen, worauf die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter in einen Masskolben von einem Liter abgegossen wird. Der Boden wird hierauf quantitativ mit NaCl-Lösung auf ein Filter gebracht und mit der gleichen Lösung ausgewaschen. Läuft die Flüssigkeit trübe durch, dann wird noch einige Male filtriert. Ist der Literkolben gefüllt, so wird der Trichter auf einen zweiten Literkolben gesetzt und das Ausziehen mit der Normal-NaCl-Lösung fortgesetzt, bis auch dieser gefüllt ist. In beiden Litern wird der Kalk bestimmt, entweder gewichtsanalytisch (nach Zusatz von etwas Ammoniumchlorid mit Ammoniumoxalat ausgefällt, gegläut und als CaO gewogen) oder titrimetrisch (nach Zusatz von Ammoniumchlorid, Ausfällen durch Ammoniumoxalat, Abfiltrieren, wieder Lösen in Schwefelsäure und Titrieren mit Kaliumpermanganat). Der Unterschied im Kalkgehalt zwischen dem ersten und zweiten Liter gibt den Gehalt an austauschfähigem Kalk an.

Im Filtrat der Kalkbestimmung kann die austauschfähige Magnesia bestimmt werden. Die Bestimmung der adsorptiv gebundenen Magnesia geschieht jedoch besser wie unter b angegeben ist.

Der zweite Liter enthält nur geringe Spuren Magnesia. In Böden, die keinen kohlensauren Kalk enthalten, ist der zweite Liter ebenfalls praktisch frei von Kalk.

b. *Bestimmung der austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Mengen an Magnesia, Kali und Natron in Tonböden.*

25 Gramm Feinerde werden im Becherglas, wie oben angegeben, mit einer warmen Lösung von N Ammoniumchlorid behandelt. Wenn — wie gewöhnlich — nur sehr geringe Mengen Magnesia, Kali und Natron in adsorptiv gebundener Form im Boden vorkommen, kommt man mit $\frac{1}{4}$ Liter aus.

Bei Anwesenheit von etwas grösseren Mengen — wie z.B. bei Tonböden die mit Seewasser überflutet waren oder in Kieselgeböden — muss man $\frac{1}{2}$ Liter anwenden. Zur Bestimmung von MgO , K_2O und Na_2O wird $\frac{1}{2}$ Liter zur Trockene eingedampft, worauf das Ammoniumchlorid, soweit möglich, durch vorsichtiges Erwärmen über kleiner Flamme abgeraucht wird. Ist keine Platinschale vorhanden, so kann für diesen Zweck auch eine Porzellanschale gebraucht werden. Nach Vertreiben der Ammoniumsalze werden Spuren von Kieselsäure in bekannter Weise abgeschieden. Im Filtrat werden nach dem Ausfällen des Kalkes nach einander Magnesia, Kali und Natron bestimmt. Gewöhnlich wird in einer Doppelbestimmung Kali und Natron direkt bestimmt; man hat dann eine Kontrolle.

Nachschrift. Bei humusreichen Böden wird vorgeschrieben, weniger als 25 g Boden anzuwenden. In sauren Humus-Sandböden (bis zu 20 % Humus und bis ungefähr pH 6) werden bei Anwendung von 25 g Boden nur Spuren CaO (0.002 %) im zweiten Liter gefunden. Bei stark humushaltigen, neutral reagierenden Böden (Humusgehalt 50 %, pH 6.5 bis 8), welche also sehr reich an Humuskalk sind, empfiehlt es sich 10 g Boden anzuwenden.

2. Die vereinfachten Methoden von Gedroiz.

a. *Die Salzsäure-Methode*, Soil Science XVI, S. 473—74 (1923).

5—25 g Boden — je nach der Menge der adsorbierten Basen und den analytischen Daten — werden in der Kälte mit 25—50 ccm einer 0.05 n HCl (Genauigkeit ist hier nicht notwendig) in einer kleinen Porzellanschale behandelt, auf ein gehärtetes Filter gebracht (No. 602) und solange mit derselben Säure ausgewaschen, bis im Filtrat kein Ca mehr nachweisbar ist. Man prüft auf Ca, wenn etwa 300 ccm durchgelaufen sind. Bei der Prüfung ist zu beachten, dass die HCl Aluminium gelöst hat; man führt deshalb die Probe wie folgt aus: man neutralisiert

mit NH_4OH , erwärmt bis zum Kochen, fügt soviel Oxalsäure hinzu, bis der Aluminiumniederschlag gelöst ist und prüft nun auf Ca mit Ammoniumoxalat.

Das Filtrat wird weiter wie folgt behandelt: Unter Zugabe von HNO_3 wird zur Trockene eingedampft und die organische Substanz mit Königswasser zerstört. Der Rückstand wird 30 Min. bei $125-150^\circ$ getrocknet, mit verdünnter HCl in der Wärme gelöst und SiO_2 abfiltriert. Nach Ausfällung des Eisens und Aluminiums, die unter Zugabe von 10 ccm einer 1 n NH_4Cl Lösung erfolgt, werden die Erdalkalien mit Kalkwasser von den Alkalien getrennt. Alle Operationen müssen so schnell als möglich ausgeführt werden, weil sonst die austauschbaren Basen leicht durch andere verunreinigt werden.

b. *Vereinfachte Methode mit 1 n NH_4Cl* , Zhurnal Opitnoi Agronomii 19, 226 (1918).

Soviel Boden, als 25 g lufttrockenem Gewicht entsprechen, werden mit 250 ccm einer 1 n NH_4Cl Lösung einige Minuten geschüttelt. Die überstehende Flüssigkeit wird so vollständig wie möglich durch ein Schleicher und Schüll Filter No. 602 von 22 cm Durchmesser filtriert und in einem 500 ccm Cylinder gesammelt. Genau die Hälfte des Filtrats wird zur Seite gestellt, um später mit den weiteren Filtraten vereinigt zu werden. Zwei 50 ccm Proben des Restes werden zur Bestimmung von Ca, Mg bezw. Na, K benutzt. Der Rest der Lösung wird weggeschlossen. Dann wird der ganze Boden mit 200 ccm NH_4Cl Lösung auf das Filter gebracht und vom Filtrat 100 ccm mit dem zuerst durchgelaufenen beiseite gestellten Anteil vereinigt. Der Boden wird auf dem Filter mit weiteren 200 ccm NH_4Cl Lösung ausgewaschen, bis er frei von Ca ist, wobei jedesmal 100 ccm zu dem beiseite gestellten Sammelfiltrat zugegeben werden. Gewöhnlich ist eine 5 bis 10 malige Wiederholung nötig. Der Basengehalt der vereinigten Filtrate ergibt mit 2 multipliziert die austauschbaren Basen von 25 g Boden. Wenn nicht beabsichtigt wird, die Basen im ersten Filtrat getrennt zu bestimmen, braucht man nur 10 g Boden anzuwenden und kann alle Filtrate direkt in einem Gefäß sammeln.

3. Methode zur Bestimmung der austauschbaren Basen im Boden von *Walter P. Kelley*, University of California Publications, The Agricultural Experiment Station of the College of Agriculture, Technical Paper, Nr. 15, Sept. 1924.

Die Methode beruht auf folgendem Gedanken: Wenn ein Boden mit einer Chlorammonium-Lösung behandelt wird, ist die Menge des durch den Boden absorbierten NH_4 ein Mass für die gesamten ausgetauschten Kationen.

25 g lufttrockener Boden wird in einer Flasche mit 250 ccm normaler NH_4Cl -Lösung durchgeschüttelt und über Nacht in einem Ofen von 70° stehen lassen. Am nächsten Morgen wird durch ein Faltenfilter filtriert. Nachdem die Lösung abgetropft ist, wird der in der Flasche zurückbleibende Boden auf das Faltenfilter überführt und mehrfach mit NH_4Cl -Lösung ausgewaschen, bis 1000 ccm Filtrat durchgelaufen sind.

800 ccm des Filtrates werden in eine grosse Porzellanschale gebracht und auf dem Wasserbade zu einem kleinen Volumen eingeengt. Unter Zugabe von 50—75 ccm starker NHO_3 wird zur Trockene eingedampft. Dadurch wird das NH_4Cl zerstört und ein Rückstand erhalten, der aus den Nitraten der Basen besteht, die aus dem Boden ausgezogen wurden, mit geringen Beimengungen von SiO_2 . Unter Zufügung von starker Salzsäure wird 2—3 Mal zur Trockene eingedampft, um die Nitrate in Chloride zu verwandeln und die SiO_2 unlöslich zu machen. Nachdem die SiO_2 abfiltriert ist, werden die Basen nach den üblichen Methoden der chemischen Analyse bestimmt.

Der Boden, der nach dem Auszug mit NH_4Cl Lösung zurückbleibt, wird mit dest. Wasser ausgewaschen, bis er frei von Cl^- -Ionen ist. Er wird dann in eine Flasche gebracht, 400 ccm Wasser und 50 ccm starke Natronlauge zugegeben und das NH_4 durch Destillation bestimmt.

Die obige Methode ist gut für Massenanalysen. Wo besonders gute Resultate als wünschenswert erscheinen, wird folgende Modifikation empfohlen.

Nachdem der Boden über Nacht bei 70° mit NH_4Cl -Lösung gestanden hat, giesst man die überstehende Flüssigkeit durch ein Faltenfilter ab, laugt den Boden mit einer zweiten Portion heißer normaler NH_4Cl während etwa einer Stunde aus, bringt dann den Inhalt der Flasche auf das Filter und wäscht mit NH_4Cl -Lösung bis zu einem Liter Filtrat aus. Die Basen werden in dem Filtrat wie oben beschrieben bestimmt. Das anhaftende und eingeschlossene NH_4Cl wird entfernt durch Auswaschen mit Methylalkohol und durch fortwährendes Auswaschen bis zur chlorfreien Reaktion. Dann wird das absorbierte NH_4 , wie oben angegeben bestimmt.

Wenn CaCO_3 im Boden vorhanden ist, wird der Ca-Gehalt des NH_4Cl -Auszuges zu hoch sein, aus dem Grunde, weil CaCO_3 verschieden in NH_4Cl -Lösung löslich ist. In diesem Falle ist eine Korrektur nötig, die auf der Bestimmung des löslichen CaCO_3 beruht. Wo beträchtliche Mengen löslicher Salze vorhanden sind, muss auch eine additive Korrektur angebracht werden, der die Bestimmung der wasserlöslichen Salze zu Grunde liegt.

IV. DIE METHODEN ZUR BESTIMMUNG DES SÄTTIGUNGSGRADES DES BODENS.

1. Die Methode von *Hissink*.

Literatur: Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung, Teil A, IV (1925); Transactions of the Faraday Society, No. 60, Vol. XX, Part 3, April 1925, 560—562.

Als Sättigungszustand des Bodens (V) wird das Verhältnis der Menge im Boden vorhandener adsorptiv gebundener Basen (S) zu der Menge an Basen, die der Boden binden kann (T), beide Werte in Äquivalenten ausgedrückt, definiert; also $V = 100 S : T$. Die Grösse ($T-S$) ist der Säurewasserstoff — also der noch nicht gesättigte Wasserstoff — der „Ton- und Humussäuren.“

Bei der Titration sehr schwacher Säuren versagt die gewöhnliche Methode mit Indikatoren, weil sich der Farbumschlag wegen der starken Hydrolyse des sich bildenden Salzes über ein zu grosses Intervall ausdehnt. Sehr schwache Säuren lassen sich auch nicht potentiometrisch titrieren, weil die pH-Kurve in der Nähe des Sättigungs- oder Äquivalenzpunktes ziemlich horizontal verläuft. Man ist deshalb auf die konduktometrische Methode angewiesen.

Die konduktometrische Bestimmung von ($T-S$).

Bei der konduktometrischen Bestimmung von ($T-S$) mit NaOH wird eine Linie erhalten, welche der Borsäure-Linie ähnlich ist. Nur ist die Hydrolyse von Anfang an so gross, dass kein Schnittpunkt bestimmt werden kann. Bessere Resultate ergibt die Titration mit Barytlösung.

Da sich das Gleichgewicht langsam einstellt, muss der Boden einige Tage mit der Barytlösung geschüttelt werden. Man setzt den Boden in mehreren Flaschen mit zunehmenden Mengen Barytlösung gleichzeitig an und bestimmt die Leitfähigkeit am vierten Tag (zeitweilig schütteln).

Baryt wurde statt Kalk wegen der geringen Löslichkeit des Kalkes in Wasser gewählt. Die Resultate werden graphisch dargestellt. Auf der Abszisse wird die hinzugefügte Menge Baryt, auf der Ordinate die Leitfähigkeit der Bodensuspensionen (nach dem Schütteln) aufgetragen. Auch bei Anwendung von Barytlösung tritt noch eine ziemlich starke Hydrolyse auf. Die Neutralisations-Gerade verläuft aber im Anfang ziemlich nahe der horizontalen Achse, sodass man, ohne grosse Fehler zu machen, den Schnittpunkt der Baryt-Geraden mit der Abszisse als „Äquivalenzpunkt“ annehmen kann.

Einfacher bestimmt man T—S wie folgt:

Da die Leitfähigkeit einer Lösung — unter sonst gleichen Bedingungen — ihrer Konzentration proportional ist, kann die in Lösung gebliebene Menge Baryt auch analytisch bestimmt und auf der Ordinate — an Stelle der Leitfähigkeit — aufgetragen werden.

Ausführung der Methode zur Bestimmung von T—S.

2.5 g (siehe Nachschrift) der lufttrockenen Feinerde (2 mm Sieb) werden in gut schliessenden, weiten Reagenzröhren mit zunehmenden Mengen 0.1 n Barytlösung versetzt, mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt und zeitweilig während drei Tage geschüttelt. Nach vier Tagen wird die klare überstehende Flüssigkeit aus den Röhren mittels Pipette und Wasserstrahlpumpe abgehoben und mit Säure gegen Phenolphthalein titriert. Die Suspensionen aus den Röhren mit trübem Inhalt enthalten nur Spuren Baryt und brauchen nicht titriert zu werden.

In einer graphischen Darstellung werden nun die hinzugefügten Mengen Baryt auf der Abszisse, die in Lösung gebliebenen Mengen Baryt auf der Ordinate aufgetragen. Die enthaltene Kurve ist der Kurve der konduktometrischen Titration ähnlich. Der gerade Teil dieser Kurve, also die Baryt-Gerade, wird bis zur Abszisse verlängert und ihr Schnittpunkt mit der Abszisse als „Äquivalenz- oder Sättigungspunkt“ (Wert T—S) angenommen. Man braucht also nur einige Punkte der Baryt-Geraden zu bestimmen, und es ist nicht nötig, auch die Röhrchen mit trüber oder opalisierender Flüssigkeit zu titrieren.

Die Werte S und T—S werden in Milligramm-äquivalenten Baryt auf 100 g bei 105° C getrockneten Boden umgerechnet.

Nachschrift. Es ist noch fraglich, ob man beim Gebrauch

von anderen Verhältnissen zwischen Boden und Flüssigkeit andere Resultate bekommt. Es wird empfohlen, den Einfluss dieser Verhältnisse näher zu untersuchen und auch theoretisch zu verfolgen. Vorläufig wird vorgeschlagen, den Einfluss von dem Verhältnis Boden zu Flüssigkeit dadurch zu beseitigen, dass man immer so viel Boden nimmt, dass bei Tonböden ungefähr 2 g Tonsubstanz (Fraktion I + II) und bei Humusböden ungefähr 0.25 g Humus auf 50 cc Lösung in Arbeit genommen wird. Falls genügend Boden zur Verfügung steht, wird am besten mit ungefähr 8 g Tonsubstanz (Fraktion I + II), beziehungsweise ungefähr 1 g Humus auf 200 cc Flüssigkeit gearbeitet. Bei Humustonböden wird 8 g Ton gleich 1 g Humus gestellt; ein Humustonboden mit 15 % Humus und 40 % Ton (I + II) wird also gleich einem Humusboden mit $15 + (40 : 8) = 20$ % Humus gestellt (5 g Boden auf 200 cc Flüssigkeit).

2. Die Methode zur Bestimmung der Absorptionskapazität von *B. W. Bobko* und *D. L. Askinasi*, Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung, Teil A, Band IV, 103—105 (1925).

Eine Probe von 10 g lufttrocknen Bodens wird durch ein Sieb mit 1 mm breiten Öffnungen durchgesiebt und in einer Porzellanschale mit einer kleinen Menge N BaCl₂¹⁾ bearbeitet. Sodann wascht man die Bodenmenge mit der Lösung von BaCl₂ auf ein Papierfilter in einen Trichter ab. Um das Aufschwimmen der Bodenmenge zu verhüten, wird dieselbe mit einem Papierkreis, der mit einigen Glasstücken beschwert ist, bedeckt. Ba verdrängt Ca, Mg und andere absorbierten Basen aus dem Boden und tritt an Stelle derselben in den absorbierenden Bodenkomplex ein. Das Durchwaschen des Bodens mit einer Lösung von BaCl₂ wird solange fortgesetzt, bis im Filtrat kein Ca mehr nachzuweisen ist (nach der Fällung von Ba mit Ammoniumchromat²⁾). Ist diese Operation beendet, so wäscht man den Boden so lange mit Wasser aus, bis die Reaktion auf Ba³⁾ aufhört. Um das absorbierte Barium aus der genommenen Bodenmenge zu verdrängen, bearbeitet man dieselbe mit einer normal HCl-Lösung⁴⁾; das Ba wird im Filtrat nach Treadwell in Form von BaSO₄ bestimmt. Wenn die gewonnenen Zahlen auf 100 g absolut trocknen Bodens umgerechnet und in Werten von Ca oder CaO ausgedrückt werden, so erhält man die Absorptionskapazität des gegebenen Bodens.

1) Die Neutralität dieses Salzes muss geprüft werden; nach der Beigabe von 1—2 Tropfen N HCl muss die Lösung dieses Salzes in Gegenwart von Methylorange sich rosa färben.

2) Für saure Böden muss das Durchwaschen mit BaCl₂ solange fortgesetzt werden, bis die Reaktion der aus dem Boden ausfliessenden Lösung nicht mehr von der Ausgangsreaktion des Bariumchlorids abweicht.

3) Mit Ammoniumchromat.

4) Wenn es sich darum handelt, ausser der Bestimmung der Absorptionskapazität des Bodens, auch die Veränderungen der Kapazität, welche bei aufeinander folgender Bearbeitung des Bodens mit BaCl₂ und HCl eintreten, zu messen, so wird von Bobko und Askinasi mit einer 0.05 N HCl-Lösung ausgewaschen. Für die gewöhnliche Bestimmung der Absorptionskapazität wird jedoch eine stärkere $\left(\frac{n}{1}\right)$ Salzsäure verwendet.

3. Die Methode von Dr. Alfred Gehring und Dr. Ottmar Wehrmann.

25 Gramm lufttrockener Boden werden mit 100 ccm gesättigter Ca(OH)₂-Lösung versetzt und unter genauer Beobachtung mit dem Thermometer vorsichtig auf 60° erwärmt. Nach Erreichung dieser Temperatur wird das Thermometer mit 5 ccm Wasser abgespült, so dass jetzt eine Flüssigkeitsmenge von 105 ccm dem Boden zugefügt worden ist. Nach etwa 24ständiger Einwirkung des Kalkwassers wird unter Zusatz von Phenolphthalein vorsichtig CO₂ bis zur Entfärbung des Phenolphthaleins eingeleitet. Nachdem dann gründlich zum Kochen erhitzt wurde zur Umwandlung etwa vorhandenen Kalziumbikarbonats, wird dem Boden soviel Kochsalz zugefügt, um die Flüssigkeitsmenge von 105 ccm normal zu machen. Nachdem diese Lösung ebenfalls etwa 12 Stunden auf den Boden eingewirkt hat, wird abfiltriert und der Boden weiterhin mit NaCl-Lösung ausgewaschen entsprechend den Hissinkschen Angaben über die Bestimmung des adsorptiv gebundenen Kalkes im Boden. Es wird sowohl im 1. Liter, wie im 2. Liter die vorhandene Menge an CaO bestimmt. Vermindert man die im 1. Liter gefundene Menge an CaO um die Menge an CaO, welche im 2. Liter enthalten ist, so erhält man die vom Boden im höchsten Falle in adsorptiver Bindung aufnehmbare Menge an CaO.

Eine kritische Besprechung dieser Methode wird in Kürze in der Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung veröffentlicht. Über die Berechnung der für die einzelnen Bodenarten nötigen Kalkmengen vergleiche meinen Vortrag in der Bodenkundlichen Gesellschaft Deutschlands im September d. J. in Düsseldorf, der ebenfalls in der Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung in Kürze erscheinen wird. Eine Wiederholung der dort gegebenen Erfahrungen und Beobachtungen erscheint daher an dieser Stelle unnötig.

V. DIE BESTIMMUNG DES KALKBEDARFS DES BODENS nach

H. B. Hutchinson und K. MacLennan,

Rothamsted Exp. Station.

(Abdruck aus „The Chemical News”, London, 1914).

Die Lösung von Calciumbicarbonat kann durch Einleiten von CO_2 in eine Aufschlämmung von CaCO_3 in aqua dest. oder mittels eines „Sparklet“ (wiederfüllbarer Sodawassersiphon), in dem Kartuschen mit komprimiertem Kohlendioxyd angewendet werden, hergestellt werden. Die letztere Methode ist bequemer und führt in ganz kurzer Zeit zum Ziel. Um die Lösungsgeschwindigkeit zu erhöhen, wendet man einen grossen Überschuss an Carbonat an. Durch Zugabe von aqua dest. ($\frac{1}{3}$ des Siphoninhaltens) und Filtrieren wird eine etwa $n/50$ Lösung erhalten.

Zur Bestimmung der Bodenazidität oder des Kalkbedarfs werden 10—20 g Boden in einer Flasche von 0.5—1 Liter Inhalt mit 200—300 ccm der etwa $n/50$ Calciumbicarbonatlösung übergossen und die Luft in der Flasche durch CO_2 verdrängt, um eine mögliche Fällung von Carbonat zu verhindern. In einer Schüttelmaschine wird die Flasche 3 Stdn. geschüttelt und der Inhalt filtriert. In einem Teil des Filtrats, welches der Hälfte der angewendeten Menge Bicarbonatlösung entspricht, wird das adsorbierte CaCO_3 durch Titration mit $n/10$ (Salz-) Säure (Indikator Methylorange) aus der Konzentrationsdifferenz bestimmt: 1 ccm der $n/10$ (Salz-) Säure entspricht 0.005 g CaCO_3 .

VI. DIE METHODE DER BESTIMMUNG DER UNGESÄTTIGTKEIT DES BODENS MIT BASEN

nach

Prof. K. K. Gedroiz, Leningrad.

Chemische Bodenanalyse, aus dem Russischen übersetzt von
Dr. L. Frey, Riga, 1926, Seite 139 (Verlag von
Gebrüder Borntraeger).

Das Prinzip der Methode besteht darin, dass der zum Umtausch befähigte Wasserstoff des zu untersuchenden Bodens durch Auslaugung mit einer neutralen Lösung irgendeines Salzes verdrängt und in Lösung geführt wird.

Das Bariumchlorid ist zur Verdrängung des Wasserstoffions aus dem Boden am meisten geeignet. Die Bariumchloridlösung muss gegen Lackmuspapier und Methylorange neutral reagieren (vorher genau mit HCl neutralisieren). Die Konzentration der BaCl_2 -Lösung soll nicht niedriger als 0.5 normal sein; am besten wird eine Lösung von BaCl_2 von 1.0 Normalität (122 g BaCl_2 + 2 aq. im Liter) verwendet. Die Lösungen des chemisch-reinen Bariumchlorids sind fast immer vollständig neutral.

10 bis 25 g Boden (bei geringer Ungesättigkeit auch grössere Gewichtsmengen) werden in einem Porzellanschälchen mit 20 bis 25 ccm Bariumchloridlösung behandelt; der Inhalt des Schälchens wird mit derselben Lösung auf ein Filter aus hartem Papier (Nr. 602 hart) übertragen und der Boden auf dem Filter mit der Bariumchloridlösung so lange nachgewaschen bis die abfiltrierende Flüssigkeit ganz neutral ist. Die Prüfung wird anfangs mit blauem Lackmuspapier vorgenommen und wenn das Filtrat auf Lackmus schon neutral reagiert, dann mit Methylorange geprüft: etwa 10 ccm der Waschwässer werden in ein Bechergläschen abfiltriert und ein Tropfen Indikatorlösung zugefügt; ist die Flüssigkeit noch sauer (Rosafärbung), so wird dieselbe mit dem gesamten Waschwasser vereinigt und die

Auswaschung fortgesetzt. Die Flüssigkeit wird am besten in einen Messzylinder von 1 Liter Inhalt abfiltriert.

Zu dem erhaltenen Filtrat (falls nötig auf dem Wasserbade einengen!) wird in demselben Messzylinder Methylorange und ein kleiner Überschuss an titrierter Lauge (von 0.02 Normalität; zu der Lauge muss Bariumchlorid zugesetzt werden, dass die Lauge keine Karbonate enthält) bis zu vollständiger Ausfällung des Aluminiumoxyhydrats zugesetzt (je grösser die Ungesättigung des Bodens mit Basen, desto mehr Aluminium als Aluminiumchlorid geht in Lösung); der Zusatz von Lauge ist für die Bestimmung derjenigen Säure notwendig, die zur Auflösung des Aluminiums verbraucht worden war; die Lauge muss in möglichst geringem Überschuss zugesetzt werden, um den Verbrauch der Lauge zur Auflösung des Aluminiumoxyhydrats zu vermeiden. Ein aliquoter Teil von diesem Filtrat wird in ein geräumiges Becherglas abfiltriert und in diesem Teil der Überschuss an Lauge durch Titration mit 0.02 N-Salzsäure, unter Verwendung eines anderen Becherglases mit der gleichen Menge Wasser und Methylorange, bestimmt. Da ein grosses Volumen der Flüssigkeit zur Titration verwandt werden muss, so muss die Grösse der erforderlichen Korrektur für die zu verwendende Bariumchloridlösung bestimmt werden, indem ein gewisses Volumen der Bariumchloridlösung (z.B. 200 ccm) unter Verwendung von Methylorange als Indikator bis zu derjenigen Intensität der Rosafärbung titriert wird, die bei der Titration des Waschwassers als Endpunkt der Titration angesehen wird; die entsprechende Korrektur muss für jede Bestimmung der Ungesättigung auf Grund dieser Grösse und des Volumens der Waschflüssigkeit berechnet werden.

Das erhaltene Resultat der Titration der Waschwässer (die Anzahl der Kubikzentimeter der zu den Waschwässern zugefügten 0.02 N-Lauge, die Anzahl der Kubikzentimeter der zur Rücktitration verbrauchten 0.02 N-Salzsäure abgezogen, wird auf das ganze Volumen der Flüssigkeit bezogen und mit der auf das ganze Volumen der Waschflüssigkeit bezogenen Korrektur addiert) wird auf 100 g Boden bezogen; es wird also eine dem absorbierten Wasserstoffion des Bodens äquivalente Menge 0.02 N-Salzsäure erhalten. Die Grösse der Ungesättigung kann durch diese Anzahl der Kubikzentimeter der Säure auch ausgedrückt werden. Soll der Prozentgehalt des im Boden absorbierten Wasserstoffs ermittelt werden, so wird diese Anzahl der

Kubikzentimeter mit 0.00002 multipliziert. Die Grösse der Ungesättigkeit kann auch als beliebiges anderes Kation ausgedrückt werden, z.B. als Ca (bzw. CaO); zu diesem Zweck wird die in der Anzahl der Kubikzentimeter der 0.02 N-Salzsäure ausgedrückte Ungesättigkeit mit 0.00040 (zur Berechnung als Ca) bzw. 0.00056 (zur Berechnung als CaO) multipliziert. Die erhaltene Grösse wird die Menge des Ca (bzw. CaO) ausdrücken, die zur vollständigen Sättigung des Bodens mit Basen für 100 g Boden erforderlich ist, d.h. diese Grösse wird das Mass des Bedürfnisses des Bodens an Ca bzw. CaO sein.

Anmerkung. Die Bestimmung des Wasserstoffions im Boden, das nach dem oben angegebenen Verfahren verdrängt worden ist, ist nicht durch besondere Genauigkeit ausgezeichnet; diese Ungenauigkeit kann besonders bemerkbar für die Böden der ersten Degradationsstufen sein. Viel genauere Werte werden mit der elektrometrischen Methode der Messung der Wasserstoffionenkonzentration in Flüssigkeiten mittels der Wasserstoffelektrode erzielt; doch zu dieser Messung sind besondere Apparate erforderlich.

Auf Grund der Bestimmung der Mengen der absorbierten Basen und des absorbierten Wasserstoffes können die folgenden Grössen berechnet werden, die den Boden und seinen absorbierenden Komplex charakterisieren.

Am besten wird die Bedeutung dieser Grössen am folgenden Beispiel deutlich gemacht.

Beispiel. Der Boden enthält an absorbierten CaO—0.822 %; MgO—0.112 %; Na₂O—0.088 % und H—0.011 %; also pro 100 g Boden Milligrammaequivalenten Ca = 29.3; Mg = 5.6; Na = 2.8 und H = 11, zusammen 48.7. Diese Grösse 48.7 wird die Kapazität der Absorption in Milligrammaequivalenten pro 100 g Boden genannt.

Aus obigen Zahlen kann auch das Verhältnis der absorbirten Kationen berechnet werden. Auf 100 Milligrammaequivalente sind anwesend : Ca = 60.2; Mg = 11.5; Na = 5.7 und H = 22.6.

Als der Grad der Ungesättigkeit des Bodens mit Basen (bzw. der Koeffizient der Ungesättigkeit) wird die Zahl bezeichnet, die anzeigt, welcher Teil der Gesamtsumme der

Zeolith- und Humatkationen auf das Wasserstoffkation fällt; also $11 : 48.7 = 0.226$ oder in Prozenten = 22.6.

Der Grad der Gesättigung des Bodens mit Basen (bezw. der Koeffizient der Gesättigung) wird durch $(48.7 - 11) : 48.7 = 37.7 : 48.7 = 0.774$ ausgedrückt, also $1 - 0.226$ oder in Prozenten = 77.4.

Der Grad der Gesättigung des Bodens mit Ca = 60.2; mit Mg = 11.5 und mit Na = 5.7.

MÉTHODES PROPOSÉES.

I. REMARQUES SUR L'APPLICATION DE L'ÉLECTRODE À QUINHYDRONE POUR L'EXAMEN DU SOL,

par

le Prof. Dr. *Einar Biilmann*, Copenhague.

C'est seulement parce que Monsieur *Kappen* m'a demandé de le faire que je me suis décidé à prendre la parole dans cette assemblée de pédologistes, et je vous prie de ne pas oublier qu'en réalité, je ne suis qu'un humble organicien.

Depuis qu'en 1920, j'ai publié ma première note sur l'électrode à quinhydrone, celle-ci a obtenu beaucoup d'applications diverses, et je ne dissimule pas que cela m'a fait un grand plaisir, et je vous remercie, Messieurs, qui vous êtes appliqués à vous servir de l'électrode pour les recherches du sol. Il faut que j'avoue que j'ai peur qu'on applique l'électrode là où elle n'est pas applicable, et qu'elle en sera compromise. Aussi, je ne prends pas la parole pour recommander l'application de l'électrode à quinhydrone dans la pédologie. Le travail des collègues qui sont présents ici l'a déjà fait suffisamment; mais je prends la parole pour expliquer les qualités de l'électrode et pour vous faire remarquer quelques sources d'erreurs.

D'abord, je vous prie de penser que la quinhydrone est constituée par une molécule de quinone et une molécule d'hydroquinone. Dans une solution aqueuse, la quinhydrone est dissociée en ces substances, afin qu'on ait la proportion de concentrations 1 entre la quinone et l'hydroquinone, et aussi longtemps qu'on garde cette proportion de concentrations, on obtiendra, en se servant des formules indiquées pour l'électrode à quinhydrone, les valeurs exactes du pH.

Il est naturel qu'une substance comme le sol puisse changer

cette proportion entre quinone et hydroquinone, soit en hydrogénant la quinone ou en oxydant l'hydroquinone, soit en adsorbant sélectivement les dits composants.

En beaucoup de cas, il est évident que de tels effets se produisent. Et il est essentiellement dû au fait que le potentiel trouvé n'est pas proportionnel à la fraction $\frac{\text{conc. de quinone}}{\text{conc. d'hydroquinone}}$, mais à son logarithme que l'on peut appliquer l'électrode à quinhydrone pour les recherches du sol. Quand on ne vise qu'à une exactitude de 0.1 dans les valeurs du pH — et généralement l'exactitude de l'échantillonage n'invitera pas à prétendre davantage — on peut tolérer des écarts assez élevés de la valeur 1 pour la proportion entre les concentrations moléculaires de quinone et d'hydroquinone.

Les recherches qui ont été publiées par différents collègues amènent ici la question: Comment faut-il mesurer?

D'abord il faut faire la solution ou le mélange (suspension), dont on désire mesurer le pH. La manière de faire cela ne dépend pas de l'électrode (électrode à hydrogène ou électrode à quinhydrone) que l'on va appliquer pour les mesures. Puisqu'on ne mesure pas le sol avec son contenu naturel d'humidité, mais qu'on ajoute une quantité d'eau assez considérable, la question se pose, si, ou à quel degré la valeur du pH dépend de la proportion sol : eau, et quelle proportion il faut choisir pour obtenir des résultats applicables pratiquement. Je ne crois pas qu'on puisse fixer cette proportion autrement qu'après d'autres recherches systématiques, et peut-être ne sera-t-il possible que d'obtenir une prescription conventionnelle. Mais tout-à-fait indépendamment de la proportion entre sol et eau, dont on s'est servi, la réalisation d'équilibre sera indispensable pour obtenir des valeurs reproductibles. Voilà pourquoi, il sera nécessaire de faire d'autres recherches sur l'influence du temps, pendant lequel il faut agiter la suspension.

J'ai essayé de résoudre la question de la manière la plus simple en plongeant l'électrode de platine tout-à-fait dans le suspension de sol et eau, en supposant que la mince couche d'eau entre la lame de platine et les grains de sol, qui sont en contacte avec elle, réalisera relativement vite l'équilibre avec les grains de sol, ceux-ci présentant une surface très étendue. Je vous prie de remarquer, que, comme électrode, je n'emploie pas un fil, mais une lame de platine. De cette manière, je

cherche à obtenir l'influence d'une grande partie de la pâte de sol et eau pour l'établissement du potentiel, et ainsi je cherche à éliminer l'influence de l'hétérogénéité que présente l'échantillon de sol. Alors cela n'a aucune importance, si le liquide n'a pas encore atteint l'équilibre, car le potentiel ne sera influencé que par le liquide qui est en contact avec le platine. Beaucoup d'expériences, quant à la reproductibilité des déterminations, ont prouvé que l'on pourra bien se servir de ce procédé au moins en nombre de cas. Maintenant, après tout, c'est aux pédologistes eux-mêmes de décider, s'ils désirent une détermination du pH dans la pâte de sol et eau, ou bien, s'ils la veulent dans l'extrait de sol limpide, éventuellement filtré. Quant à moi, ma tâche serait seulement de vous dire, comment on pourra déterminer la valeur du pH avec la quinhydrone.

Une question se pose encore: Comment saura-t-on, qu'avec la quinhydrone, on obtient des valeurs exactes du pH? Il était naturel de comparer les résultats avec des déterminations faites avec l'électrode à hydrogène: M. le docteur *Harald Christensen* et M. *Tovborg-Jensen* ont fait nombre de telles déterminations de vérification, et ils ont trouvé un bon accord. Mais on a aussi observé quelques cas, où les deux électrodes ne s'accordent pas bien, et l'on ne saura donc pas laquelle des deux électrodes donnera la valeur exacte ou, du moins la valeur la plus exacte. De plus, en se servant de l'électrode à hydrogène, on fait les mesures dans un mélange agité, dans lequel l'équilibre entre sol et eau n'est peut-être pas atteint, et encore, il peut arriver que le courant d'hydrogène enlève de l'acide carbonique du mélange, en sorte qu'en beaucoup de cas, on ne doit pas s'attendre à obtenir de l'accord entre les deux électrodes.

Celui qui a fait des examens de sol avec l'électrode à quinhydrone saura qu'il peut arriver que le potentiel ne soit pas stable, mais change peu à peu. On se demande alors: Quand est ce qu'il faut mesurer?

Je voudrais vous faire remarquer qu'un des traits caractéristiques de l'électrode à quinhydrone, c'est qu'elle obtient tout de suite le potentiel exact, et le garde pendant longtemps sans le changer, pourvu qu'il n'y ait pas d'influence spéciale. Si l'on observe un changement du potentiel, après avoir laissé l'électrode dans le mélange pendant quelque temps, on peut conclure que la substance de sol influera, de plus en plus, à mesure que

le temps passe, les composants de la quinhydrone, et à cause de cela, la proportion moleculaire entre la quinone et l'hydroquinone ira s'écartant de plus en plus de la valeur 1, ce qui causera un changement du potentiel. Quand cette influence (oxydation de l'hydroquinone, réduction de la quinone ou adsorption sélective) sera terminée, le potentiel sera stable, ce qui ne dit point que l'on doit se servir de cette valeur constante pour la détermination du pH. Au contraire, la dite valeur constante sera la valeur la moins exacte de toutes les valeurs observées. Le potentiel de l'électrode immédiatement après l'addition de quinhydrone aura la valeur la moins influencée par des réactions de la sorte mentionnée. Voilà pourquoi, la première valeur du potentiel sera l'exacte ou, du moins la valeur la plus exacte pour la détermination du pH.

J'ai essayé de vous montrer ici quelques qualités de l'électrode à quinhydrone qui sont d'importance, en l'appliquant pour les recherches pratiques du sol, et je vous ai fait remarquer quelques sources d'erreurs. À ce propos, je voudrais encore attirer votre attention sur l'influence de la température sur la constante, dont on se sert pour le calcul du pH, comme aussi sur le fait qu'il faut appliquer des électrodes étalons exactes.

Je n'entrerai pas dans les détails aujourd'hui, mais je finirai en résumant les traits principaux de la technique des mesures avec la quinhydrone:

On prépare le mélange de sol et eau qu'on désire examiner, on ajoute de la quinhydrone, puis on agite le mélange pendant quelques secondes. On plonge l'électrode de platine complètement dans le mélange précipité de sol et d'excès de quinhydrone, et alors on mesure immédiatement.

Voilà ce que je peux vous dire à présent. Mais j'espère que les expériences de mes chers collègues contribueront à expliquer les sources d'erreurs, et je désire, en coopération avec mon ami M. le docteur *Harald Christensen*, qui a tant de mérite pour la chimie de la réaction du sol, avoir l'occasion de prendre part à l'étude de cette question.

II. LES MÉTHODES POUR LA DÉTERMINATION DE L'ACIDITÉ HYDROLYTIQUE ET DE L'ACIDITÉ D'ÉCHANGE,

par

le Prof. Dr. *H. Kappen*, Bonn.

1. *Détermination de l'acidité hydrolytique.*

100 gr de terre séchée à l'air sont agités avec 250 cc d'une solution normale d'acétate de sodium ou de calcium pendant une heure dans un appareil rotatif. On titre 125 cc du liquide de filtration avec une solution alcaline décinormale en employant la phénolphthaleïne comme indicateur.

Le fait que le titrage exige une certaine quantité de liqueur alcaline indique que le sol est déjà passé de l'état de saturation par les bases à l'état de non saturation, d'appauvrissement en base ou d'acidification. Pour des sols de constitution physique analogue, la quantité de liqueur alcaline consommée est un excellent terme de comparaison pour évaluer le degré d'acidification des sols. Lorsque la quantité de liqueur alcaline consommée est faible la réaction du sol peut être encore dans la zone alcaline.

Si la réaction du sol est dans la zone acide la détermination de l'acidité hydrolytique peut servir avec une exactitude suffisante pour la pratique à fixer la quantité de chaux nécessaire pour la neutralisation du sol. Dans ce cas on agite avec une solution normale d'acétate de calcium et le nombre de centimètres cubes de lessive alcaline consommée pour le titrage de 125 cc de liquide filtré est multiplié par le facteur 4.5 pour obtenir en quintaux par hectare (poids du sol 3.000.000 kg par hectare) la quantité de carbonate de chaux pur nécessaire pour la neutralisation.

Cette méthode est applicable à tous les *sols minéraux acides*.

2. Détermination de l'acidité d'échange.

100 gr de terre séchée à l'air sont agités avec 250 cc d'une solution normale de chlorure de potassium pendant une heure dans un appareil rotatif. 125 cc de solution filtrée sont titrés avec une solution alcaline déci-normale en se servant de la phénolphthaleïne comme indicateur.

Comme l'acidité d'échange ne s'installe que lorsque l'acidification est déjà avancée, elle peut être utilisée pour caractériser le degré d'acidification des sols. La quantité de chaux nécessaire pour neutraliser l'acidité d'échange s'obtient d'après *Daikuhara* en multipliant le chiffre du premier titrage par le facteur 3.5. On obtient ainsi l'acidité dite acidité totale, qui, en admettant un poids de 3.000.000 kg par hectare pour le sol, est à multiplier par le facteur 1.5 quand on veut obtenir en quintaux par hectare la quantité de carbonate de chaux pur nécessaire pour neutraliser l'acidité. On obtient l'acidité totale d'une façon plus exacte, mais plus compliquée, en laissant la terre se déposer après agitation avec la solution de chlorure de potassium, prélevant avec une pipette 125 cc de liquide clair pour le titrage (y_1), remplaçant le volume de solution prélevée par de la solution pure, agitant une seconde fois, laissant déposer à nouveau et titrant une deuxième fois 125 cc de liquide clair. Soit y_2 le chiffre du deuxième titrage. On calcule l'acidité totale d'après la formule indiquée par *Daikuhara*:

$$S = 2 \left(y_1 + \frac{a_1}{1 - k} \right)$$

Dans cette formule, S représente l'acidité totale, y_1 est le chiffre du premier titrage pour 125 cc de la solution de chlorure de potassium, a_1 est égal à $y_2 - \frac{1}{2}y_1$, en désignant par y_2 le chiffre du deuxième titrage. K enfin est une constante que *Daikuhara* a trouvée égale à 0.85.

(*Daikuhara*, Bulletin of the Imperial central agrikultural Experiment Station, Japan, Vol. 2, N°. 1, pages 32—34).

III. LES MÉTHODES POUR LA DÉTERMINATION DES BASES ÉCHANGEABLES.

1. Méthode *Hissink*, Intern. Mitt. für Bodenkunde 12, 104, (1922).

a. *Détermination de la chaux et de la magnésie échangeables ou fixées par adsorption dans les terres argileuses.*

25 grammes de terre fine (10 grammes pour les sols riches en humus) sont traités dans un verre à précipité par environ 100 cc d'une solution normale de chlorure de sodium chauffée à 80—90° C. On agite de temps à autre et on abandonne le tout à lui-même du jour au lendemain. Le liquide surnageant est alors filtré en une fiole jaugée d'un litre. La terre est entraînée en totalité sur le filtre à l'aide de la solution de NaCl et lavée avec la même solution. Si le liquide filtré est trouble, on le filtre à nouveau. Lorsque la fiole d'un litre est pleine, on passe l'entonnoir sur une autre deuxième fiole d'un litre et on continue l'épuisement avec la solution normale de chlorure de sodium jusqu'à ce que cette dernière fiole soit remplie à son tour. Sur chacun des deux litres de liquide on dose la chaux, soit pondéralement (précipitation par l'oxalate d'ammonium après addition d'un peu de chlorure d'ammonium, calcination et pesée à l'état de CaO), soit volumétriquement (précipitation par l'oxalate d'ammonium après addition de chlorure d'ammonium, filtration, redissolution dans l'acide sulfurique et titrage au permanganate de potassium). La différence entre la teneur en chaux du premier et celle du second litre donne la teneur en chaux échangeable.

La magnésie échangeable peut être dosée dans le liquide de filtration de dosage de la chaux. Toutefois le dosage de la magnésie fixée par adsorption s'effectue mieux suivant la méthode du paragraphe b.

Le deuxième litre ne contient que des traces de magnésie.

Dans les terres qui ne renferment pas de carbonate de calcium le second litre ne contient pratiquement pas de chaux.

b. *Détermination de la magnésie, de la potasse et de la soude fixées par adsorption dans les sols argileux.*

25 grammes de terre fine sont traités, comme plus haut, dans un verre à précipité par une solution chaude de chlorure d'ammonium normal. Quand, ce qui est le cas habituel, il n'y a que de faibles quantités de magnésie, de potasse et de soude fixées par adsorption, il suffit d'un quart de litre. En présence de doses un peu importantes, comme par exemple dans le cas des terres argileuses qui ont été submergées par la mer ou celui des „kwelders”, il faut employer un demi-litre. Pour le dosage de MgO, K₂O, et Na₂O, on évapore à sec un demi-litre et on volatilise le chlorure d'ammonium aussi bien que possible, en chauffant avec précaution au-dessus d'une petite flamme. Si l'on ne dispose pas de platine, on peut employer une capsule de porcelaine. Après élimination des sels ammoniacaux, on sépare des traces de silice par la méthode connue. Dans le liquide filtré, et après séparation de la chaux, on dose successivement la magnésie, la potasse et la soude. D'ordinaire, on dose directement en double la potasse et la soude: on a ainsi un contrôle.

Post-scriptum. Dans les sols riches en humus, il est prescrit d'employer moins de 25 grammes. Dans les sols sableux humifères acides (jusqu'à 20 % d'humus et pH = 6 environ) on ne trouve que des traces de chaux (0.002 %) dans le deuxième litre. Dans les sols très humifères (teneur en humus 50 %, pH = 6,5 à 7) qui sont aussi très riches en humate de calcium, il est recommandable d'employer 10 grammes de terre.

2. Méthodes simplifiées de Gedroiz.

a. *Méthode à l'acide chlorhydrique*, Soil Science, Vol. XVI, pages 473—474 (1923).

5 à 25 grammes de terre, selon la teneur du sol en bases absorbées et les données de l'analyse, sont traités à froid par 25 à 50 cc d'une solution 0.05 N d'HCl (qui n'a pas besoin, dans ce cas, d'être exactement titrée), dans une petite capsule de porcelaine et la suspension est ensuite entraînée sur un filtre (en papier durci n°. 602) en employant le même acide. La terre est alors lavée avec le même acide jusqu'à ce que le liquide filtré ne montre plus trace de calcium. Il est inutile de faire

l'essai tant que l'on n'a pas 300 cc de liquide de filtration. Dans cet essai il ne faut pas perdre de vue que HCl dissout l'aluminium. Il faut par suite éliminer celui-ci de la manière suivante: Le liquide filtré est neutralisé avec de l'ammoniaque, chauffé jusqu'à ébullition; on ajoute de l'acide oxalique jusqu'à ce que toute l'alumine précipitée soit redissoute; on ajoute alors de l'oxalate d'ammonium.

Le liquide filtré est traité de la manière suivante: on évapore à siccité après addition d'acide nitrique. La matière organique est détruite par l'eau régale. Le résidu est chauffé pendant 30 minutes à 125—150° C, dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique dilué et la silice séparée par filtration. Pour doser le calcium et le magnésium dans le liquide filtré, il faut précipiter le fer et l'aluminium. On a soin d'ajouter environ 10 cc d'une solution normale de NH_4Cl au liquide pour séparer les sesquioxides par filtration. Pour le dosage des métaux alcalins, on sépare les sesquioxides et le magnésium par l'eau de chaux. Toutes ces opérations doivent être effectuées aussi rapidement que possible, car les bases échangeables sont facilement souillées par d'autres.

b. *Méthode simplifiée au chlorure d'ammonium en solution normale*, Zhurnal Optnoi Agronomii 19, 226 (1918).

Un poids de terre équivalent à 25 grammes de terre séchée à l'air est agité pendant quelques minutes avec 250 cc d'une solution normale de chlorure d'ammonium. Le liquide surnageant est décanté aussi complètement que possible sur un filtre en papier n°. 602 de Schleicher et Schüll de 22 cm de diamètre. Le liquide filtré est recueilli dans une éprouvette de 500 cc. On en prend exactement la moitié qu'on réserve pour constituer un échantillon moyen de tous les liquides de filtration; on prélève aussi deux portions de 50 cc du reste pour le dosage du calcium et du magnésium d'une part, du potassium et du sodium d'autre part. Le reste du liquide est rejeté. On entraîne ensuite toute la terre sur le filtre à l'aide de 200 cc de la solution de chlorure d'ammonium. Des 200 cc du liquide de filtration suivant, 100 cc sont mis de côté pour l'échantillon moyen, le reste est rejeté. On verse à nouveau 200 cc de solution de chlorure d'ammonium sur la terre qui est dans le filtre et on prélève 100 cc de liquide filtré comme précédemment; et ainsi de suite jusqu'à ce que le liquide de filtration ne contienne

plus de calcium. En général il faut de cinq à dix traitements. Le poids de bases dans l'échantillon moyen final, multiplié par 2, donne le poids de bases échangeables dans 25 grammes de terre. Lorsque l'on ne se propose pas de doser séparément les bases dans le liquide provenant du premier traitement, la prise d'essai de terre peut être ramenée à 10 grammes et tous les liquides de filtration peuvent être recueillis ensemble dans un seul récipient.

3. Méthode pour la détermination des bases déplaçables dans le sol par *Walter P. Kelley*, University of California Publications, The Agricultural Experiment Station of the College of Agriculture, Technical Paper, N°. 15, Septembre 1924.

La méthode est basée sur cette idée qu'en traitant le sol par une solution de NH_4Cl , la quantité de NH_4 qui est absorbée par le sol est une mesure du total des cathions déplacés.

25 grammes de terre sèche et 250 cc de solution normale de chlorure d'ammonium sont placés dans une fiole, agités à la main et maintenus pendant une nuit dans une étuve à 70°. Le lendemain matin le contenu de la fiole est versé sur un filtre à plis. Lorsque le liquide a fini de filtrer la terre restant dans la fiole est entraînée sur le filtre et le résidu est lavé avec des portions successives d'une solution normale de NH_4Cl jusqu'à obtention d'un litre de liquide filtré.

On verse 800 cc de liquide filtré dans une grande capsule de porcelaine et on concentre à petit volume au bain marie. On ajoute alors 50 à 75 cc d'acide chlorhydrique fort et on continue l'évaporation jusqu'à siccité. On décompose ainsi le chlorure d'ammonium et on obtient un résidu constitué par les nitrates des bases extraites du sol avec un peu de SiO_2 . On ajoute deux ou trois fois de l' HCl fort, en évaporant chaque fois à sec afin de transformer les nitrates en chlorures et de déshydrater la silice. Après élimination de la silice par filtration les bases sont dosées d'après les méthodes classiques de l'analyse chimique.

Le résidu du traitement par NH_4CL est épuisé par l'eau distillée jusqu'à complète élimination du chlore. On le fait alors passer dans une fiole, on ajoute 400 cc d'eau et 50 cc d'une solution concentrée de NaOH et l'ammoniaque est dosée par distillation.

Cette méthode est recommandée pour les analyses courantes. Lorsque l'on désire des résultats particulièrement précis on peut employer la modification suivante:

Après avoir laissé digérer la terre du jour au lendemain avec la solution de chlorure d'ammonium à 70°, décantez le liquide surnageant sur un filtre à plis et faites digérer à nouveau la terre avec une deuxième portion de la solution normale chaude de chlorure pendant une heure environ. Faites alors passer le contenu de la fiole sur le filtre en question et lavez avec la solution de chlorure d'ammonium jusqu'à obtention d'un litre de liquide de filtration. Les bases sont dosées dans le liquide comme il a été dit plus haut.

Le chlorure d'ammonium fixé et occlus est enlevé par lavage avec de l'alcool méthylique et le lavage est continué jusqu'à ce que la terre soit débarrassée du chlore. L'ammoniaque absorbée est alors dosée ainsi qu'il est dit plus haut.

Si la terre renferme du CaCO_3 , la quantité de Ca dans le liquide d'extraction par NH_4Cl est trop élevée parce que CaCO_3 est nettement soluble dans la solution de chlorure d'ammonium. Dans ce cas il faut introduire une correction basée sur la détermination de la proportion de CaCO_3 dissous. Lorsqu'on trouve une quantité appréciable de sels solubles, il faut encore faire une correction additionnelle basée sur le dosage des bases solubles dans l'eau.

IV. LES MÉTHODES POUR LA DÉTERMINATION DU DEGRÉ DE SATURATION DU SOL.

1. Méthode *Hissink*.

Référence: Zeitschrift f. Pflanzenernährung und Düngung, Teil A, IV (1925); Transactions of the Faraday Society, n°. 60, Vol. XX, Part 3, April 1925, 560—562.

Par degré de saturation du sol, on entend le rapport de la quantité de bases (S) fixées par adsorption qui existent dans le sol à la quantité de bases (T) que le sol peut fixer, ces deux valeurs étant exprimées en équivalents. Par conséquent:

$V = 100 \frac{S}{T}$. La grandeur ($T - S$) est l'hydrogène acide, l'hydrogène qui n'est pas encore saturé, des acides de l'argile et de l'humus.

Le titrage des acides très faibles ne peut être effectué par la méthode habituelle avec des indicateurs, parce que le virage, à cause de la forte hydrolyse des sels qui se forment, s'étend sur un trop grand intervalle. Les acides très faibles ne peuvent pas non plus être titrés par la méthode potentiométrique parce que la courbe des pH au voisinage du point de saturation ou d'équivalence est voisine de l'horizontale. C'est pourquoi on est conduit aux méthodes par conductibilité.

Détermination par conductibilité de ($T - S$).

Pour la détermination par conductibilité de ($T - S$) à l'aide de NaOH on obtient une courbe qui est analogue à celle de l'acide borique. Mais l'hydrolyse est si forte dès le début qu'aucun point d'intersection ne peut être obtenu. On obtient de meilleurs résultats en titrant avec une solution de baryte. L'équilibre ne se produit que lentement. Il faut par conséquent agiter

la terre pendant plusieurs jours avec la solution de baryte. On place la terre dans un certain nombre de flacons avec des quantités croissantes de baryte et on mesure la conductibilité le quatrième jour (agiter de temps à autre). On a choisi la baryte au lieu de la chaux à cause de la faible solubilité de la chaux dans l'eau. Les résultats sont représentés graphiquement. On porte en abscisses les quantités de baryte ajoutées, en ordonnées la conductibilité des suspensions de terre (après agitation). Même en employant la baryte, on a encore une assez forte hydrolyse. Mais la courbe de neutralisation est située, au début, assez près de l'axe horizontal, de sorte que l'on peut, sans grande erreur, prendre le point d'intersection de la droite=baryte avec l'axe des abscisses comme point de neutralisation.

On détermine plus simplement T — S de la manière suivante: La conductibilité d'une solution, toutes choses égales d'ailleurs, est proportionnelle à sa concentration. On peut donc aussi déterminer analytiquement la quantité de baryte demeurée en solution et la porter en ordonnées au lieu de la conductibilité.

Mode opératoire pour la méthode de détermination de T — S.

2.5 g (voir note additionnelle) de terre fine (tamis de 2 mm) séchés à l'air sont placés dans des tubes à essais, larges et fermant bien, avec des quantités croissantes d'une solution $\frac{N}{10}$ de baryte. On amène à 50 cc avec de l'eau et on agite de temps à autre pendant trois jours. Au bout de quatre jours on prélève le liquide clair au moyen de pipettes et de trompe à eau et on titre avec un acide en présence de phénolphthaleïne. Les tubes dont le liquide reste trouble ne contiennent que des traces de baryte et il n'y a pas lieu de faire un titrage.

On représente graphiquement les résultats en portant en abscisses les quantités de baryte ajoutées et en ordonnées les quantités de baryte restant en solution. La courbe obtenue est analogue à la courbe de conductibilité. La partie droite de cette courbe, c'est-à-dire la droite=baryte, est prolongée jusqu'à l'axe des abscisses et son point d'intersection avec l'axe des abscisses est pris comme „point d'équivalence” ou „point de saturation”. On n'a donc qu'à déterminer quelques points de la droite=baryte et il n'est pas nécessaire de titrer les tubes à liquide trouble ou opalin.

Les valeurs S et T — S sont calculées en équivalents-milli-grammes de baryte pour 100 grammes de terre séchée à 105°.

Note additionnelle. On peut se demander si, en employant d'autres rapports entre les poids de terre et de liquide, on n'obtient pas des résultats différents. Il est recommandé d'étudier de plus près l'influence de ces rapports et de poursuivre également cette étude au point de vue théorique. A titre provisoire, il est proposé, pour éliminer l'influence de la proportion de terre par rapport au liquide, de prendre toujours une quantité telle que l'on mette en oeuvre, pour les terres argileuses, environ 2 gr d'argile (fraction I + II) et pour les terres humifères environ 0.25 gr d'humus pour 50 cc de solution. Lorsque l'on dispose d'une quantité suffisante de terre, le mieux est d'employer environ 8 gr de produit argileux (fraction I + II) ou environ 1 gr d'humus pour 200 cc de liquide. Pour les terres humifères on admet que 8 gr d'argile = 1 d'humus. Un sol argilo-humifère avec 15 % d'humus et 40 % d'argile (I + II) sera considéré comme équivalent à un sol humifère avec $15 + (40 : 8) = 20$ % d'humus (2 gr de terre pour 200 cc de liquide).

2. Méthode pour la détermination de la capacité d'absorption par *B. W. Bobko et D. L. Askinasi*, Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung, Tome A, Vol. IV, pages 103—105 (1925).

Un échantillon de 10 gr de terre séchée à l'air est passé au tamis à maille de 1 mm d'ouverture et traité dans une capsule de porcelaine par une petite quantité de BaCl_2 normal (1). On entraîne ensuite toute la terre avec la solution de chlorure de baryum sur un filtre. Pour empêcher la terre de se mettre en suspension, on la recouvre d'un disque de papier chargé par une petite baguette de verre. Ba déplace Ca, Mg et d'autres bases absorbées et prend leur place dans le complexe d'absorption du sol. On continue le lavage avec BaCl_2 jusqu'à ce que le liquide filtré ne donne plus la réaction du Ca (après précipitation du Ba par le chromate d'ammonium) (2). Cette opération terminée, on lave la terre avec de l'eau jusqu'à disparition de la réaction du baryum (3). Pour déplacer, dans la prise d'essai de terre, le baryum absorbé, on traite celle-ci par une solution

normale de HCl (4). Le baryum est dosé dans le liquide filtré, d'après Treadwell, sous forme de BaSO₄. En rapportant les nombres trouvés à 100 gr de terre absolument sèche et les exprimant en Ca ou CaO, on obtient la capacité d'absorption du sol donné.

(1) Il faut s'assurer de la neutralité de ce sel. Après addition de 1—2 gouttes d'HCl normal la solution de ce sel doit se colorer en rose avec le méthylorange.

(2) Avec les sols acides, il faut continuer le lavage avec BaCl₂ jusqu'à ce que la réaction du liquide de lavage ne diffère plus de la réaction initiale du chlorure de baryum.

(3) Avec le chromate d'ammonium.

(4) S'il s'agit de mesurer, en dehors de la capacité d'absorption du sol, également les variations de la capacité d'absorption, déterminées par le traitement successif du sol par BaCl₂ et HCl, Bobko et Askinasi épuisent avec une solution d'acide chlorhydrique 0.05 N. Pour les déterminations ordinaires de la capacité d'absorption on emploie cependant un acide chlorhydrique plus concentré ($\frac{N}{1}$).

3. Méthode du Dr. Alfred Gehring et du Dr. Ottmar Wehrmann.

25 grammes de terre séchée à l'air sont traités par 100 cc d'une solution saturée de Ca(OH)₂. On chauffe avec précaution en observant soigneusement le thermomètre jusqu'à 60°. Lorsque cette température est atteinte, on lave le thermomètre avec 5 cc d'eau, ce qui porte à 105 cc la quantité de liquide ajoutée. On laisse l'eau de chaux agir pendant 24 heures environ, et, après avoir ajouté de la phénolphthaleine on fait passer avec précaution un courant de CO₂ dans le liquide jusqu'à décoloration de la phénolphthaleine. Après avoir bien fait bouillir pour détruire un peu de bicarbonate de calcium qui peut être présent, on ajoute la quantité de chlorure de sodium nécessaire pour faire une solution N avec les 105 cc de liquide. On laisse cette solution réagir environ 12 heures sur la terre, on filtre et on lave la terre avec la solution de chlorure de sodium, conformément aux indications de Hissink sur la détermination de la chaux fixée par adsorption dans le

sol. On dose la chaux dans le premier litre et dans le deuxième litre; en retranchant de la quantité de chaux contenue dans le premier litre celle qui est contenue dans le second on obtient la quantité de chaux maxima que le sol peut fixer par adsorption.

Un examen critique de cette méthode paraîtra sous peu dans la Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung. En ce qui concerne le calcul de la quantité de chaux nécessaire pour les différents sols voir, ma communication à l'Association de la science du sol en septembre de cette année à Düsseldorf qui paraîtra également sous peu dans la Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung. Il ne paraît, par suite, pas nécessaire de répéter ici les expériences et les observations qui y sont indiquées.

V. DÉTERMINATION DU BESOIN EN CHAUX DU SOL

par

H. B. Hutchinson and K. MacLennan,

Rothamsted Experimental Station.

(Extrait des Chemical News, London, 1914).

La dissolution de carbonate de calcium peut être préparée en faisant passer un courant de gaz carbonique dans de l'eau distillée tenant du carbonate de calcium en suspension ou au moyen d'un „Sparklet”, siphon à eau de Seltz rechargeable, dans lequel on emploie une capsule de gaz carbonique comprimé. Cette dernière méthode est la meilleure et permet de préparer très rapidement une solution saturée. Il faut employer un fort excès de carbonate de calcium afin d'avoir une grande quantité de particules fines qui passent rapidement en solution. Le contenu du siphon peut être dilué avec un tiers de son volume d'eau distillée avant de filtrer et l'on obtient ainsi une solution approximativement N/50.

Pour déterminer l'acidité ou le besoin en chaux, on place 10 à 20 grammes de terre dans une fiole de 500 à 1.000 cc de capacité avec 200 à 300 cc d'une solution approximativement N/50 de carbonate de calcium. L'air de la fiole est déplacé par un courant de gaz carbonique afin de se garantir contre une précipitation possible de carbonate de calcium pendant le dosage. La fiole est alors agitée, pendant trois heures, au moyen d'un agitateur mécanique. On filtre, et on titre une partie du liquide filtré, équivalente à la moitié de la solution primitive de bicarbonate de calcium, avec un acide N/10 en servant du méthylorange comme indicateur. La différence entre le titrage initial et le titrage final de la solution représente la quantité de carbonate de calcium absorbé. Un cc d'acide N/10 correspond à 5 milligrammes de carbonate de calcium.

VI. MÉTHODE DE DÉTERMINATION DE LA NON-SATURATION DU SOL PAR LES BASES

d'après

le Prof. K. K. Gedroiz, Leningrad.

Chemische Bodenanalyse, traduit du russe par le Dr. L. Frey, Riga, 1926, page 139 (Borntraeger Frères ed.).

Le principe de la méthode est le suivant: L'hydrogène de la terre à examiner qui est susceptible d'être déplacé, est déplacé par une solution neutre d'un sel quelconque et passe en solution.

Le chlorure de baryum est le sel le mieux approprié au déplacement des ions hydrogène dans le sol. La solution de chlorure de baryum doit être neutre vis à vis du papier de tournesol et du méthylorange (neutraliser au préalable exactement avec HCl). La concentration de la solution de BaCl_2 ne doit pas être moindre que 0.5 N. Le mieux est d'employer une solution normale de BaCl_2 (122 gr de $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ par litre). Les solutions de chlorure de baryum chimiquement pur sont presque toujours complètement neutres.

10 à 25 grammes de terre (lorsque la nonsaturation est peu marquée, prendre un poids plus grand) sont traités dans une petite capsule de porcelaine par 20 à 25 cc de chlorure de baryum. Le contenu de la capsule est versé sur un filtre en papier durci (filtre durci n°. 602) et la terre est lavée sur le filtre avec une solution de chlorure de baryum jusqu'à ce que le liquide de filtration soit complètement neutre. La réaction est essayée d'abord au papier de tournesol bleu puis quand le liquide de filtration commence à se montrer neutre au tournesol, on examine là réaction au méthylorange: on filtre environ 10 cc d'eau de lavage dans un verre et on ajoute une goutte d'indicateur. Si le liquide est encore acide (coloration rose) on rajoute ces 10 cc au reste de l'eau de lavage et on continue le lavage. Il est bon d'effectuer la filtration dans une éprouvette graduée de un litre de capacité.

Dans le liquide filtré (réduit, au besoin, au bain-marie) on

ajoute, dans la même éprouvette, du méthylorange et un léger excès de lessive alcaline (0.02 normale; ajouter du chlorure de baryum à la liqueur afin qu'elle soit bien exempte de carbonate) jusqu'à précipitation complète de l'alumine (plus le sol est éloigné de la saturation, plus il se dissout d'aluminium à l'état de chlorure d'aluminium). L'addition de liqueur alcaline est nécessaire pour le dosage de l'acide qui a été employé à dissoudre l'aluminium. La liqueur doit être employée en aussi faible excès que possible afin d'éviter qu'une partie soit employée à redissoudre de l'alumine. Une partie aliquote du liquide est filtré dans un grand verre et on détermine l'excès de liqueur alcaline par titrage avec une solution 0.02 N d'acide chlorhydrique, en employant comme témoin un autre verre avec la même quantité d'eau et de méthylorange. On utilise un grand volume de liquide pour le titrage. Il faut donc déterminer la grandeur de la correction à apporter pour la solution de chlorure de baryum qu'on doit employer. On titre un certain volume de la solution de chlorure de baryum (par exemple 200 cc) en se servant du méthylorange comme indicateur jusqu'à l'obtention d'une coloration rose de même intensité que celle que l'on se propose d'obtenir comme terme final du titrage dans le titrage du liquide de filtration. La correction correspondante est à calculer pour chaque détermination de la non-saturation, d'après cette valeur et le volume de l'eau de lavage.

Le résultat du titrage de l'eau de lavage est rapporté à 100 grammes de terre. (Le nombre de centimètres cubes de liqueur alcaline 0.02 N ajouté à l'eau du lavage, moins le nombre de centimètres cubes d'acide chlorhydrique 0.02 N consommé pour le titrage en retour, est rapporté au volume total de liquide et ajouté au chiffre de correction par rapport au volume total de liquide de lavage). On obtient donc une quantité d'acide chlorhydrique 0.02 N équivalente aux ions hydrogène absorbés par le sol. La valeur de cette non-saturation peut aussi être exprimée par ce nombre de centimètres cubes d'acide. S'il s'agit d'obtenir le pourcentage d'ions hydrogène absorbés dans le sol, ce nombre de centimètres cubes est à multiplier par 0.00002. La valeur de la non-saturation peut aussi être exprimée en autre cathion arbitrairement choisi (par exemple en Ca ou CaO). A cet effet, la non-saturation exprimée par le nombre de centimètres cubes d'acide chlorhydrique 0.02 N doit être multipliée par 0.00040 (pour le calcul en Ca) ou par 0.00056

(pour le calcul en CaO). Le chiffre obtenu exprime la quantité de Ca (ou de CaO) qui est nécessaire pour la saturation complète du sol par les bases pour 100 grammes de terre, c'est-à-dire que ce chiffre est la mesure du besoin du sol en calcium ou en chaux.

Remarque — La détermination des ions hydrogène du sol déplacés par le procédé indiqué plus haut ne se distingue pas par une exactitude spéciale. Cette inexactitude peut être particulièrement marquée pour les sols de premiers stades de dégradation. On obtient des résultats beaucoup plus exacts par la méthode électrométrique de mesure de la concentration des ions hydrogène dans les liquides au moyen de l'électrode d'hydrogène. Toutefois cette méthode exige des appareils spéciaux.

En se basant sur la détermination de la quantité de bases absorbées et de l'hydrogène absorbé on peut calculer les grandeurs suivantes qui caractérisent le sol et son complexe d'absorption.

L'exemple suivant fera mieux comprendre la signification de ces grandeurs.

Exemple: La terre contient, en combinaison d'absorption $\text{CaO} = 0.822\%$; $\text{MgO} = 0.112\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 0.088\%$ et $\text{H} = 0.011\%$; d'où pour 100 grammes de terre en équivalents-milligrammes, $\text{Ca} = 29.3$; $\text{Mg} = 5.6$; $\text{Na} = 2.8$; $\text{H} = 11$ total 48.7. Ce nombre, 48.7, sera appelé capacité d'absorption en équivalents-milligrammes pour 100 grammes de terre.

Les nombres ci-dessus permettent encore de calculer la proportion des cathions absorbés. Pour 100 équivalents-milligrammes on a: $\text{Ca} = 60.2$; $\text{Mg} = 11.5$; $\text{Na} = 5.7$ et $\text{H} = 22.6$.

Par degré de non-saturation du sol par les bases (ou coefficient de non-saturation) on désigne le nombre qui indique quelle fraction de la somme totale des cathions des zeolithes et des humates revient aux cathions hydrogène; soit $11 : 48.7 = 0.226$ ou, en pour cent, = 22.6.

Le degré de saturation du sol par les bases (ou coefficient de saturation) est exprimé par $(48.7 - 11) : 48.7 = 37.7 : 48.7 = 0.774$, soit 1—0.226 ou, en pour cent, = 77.4.

Le degré de saturation du sol avec $\text{Ca} = 60.2$; avec $\text{Mg} = 11.5$ et avec $\text{Na} = 5.7$.

ON THE DETERMINATION OF THE REACTION OF
SOILS BY MEANS OF THE QUINHYDRONE
ELECTRODE

by

Einar Biilmann,

The Chemical Laboratory of the University of Copenhagen
and

S. Tovborg-Jensen,

The Danish State Laboratory for Plant Culture, Lyngby,
Denmark.

Contents.

I. Introduction. II. Theory of the quinhydrone electrode and its practical application. III. The reproducibility of the determinations. IV. Preparation of the soil-water mixtures (*a.* What proportion between soil and water should be used? *b.* When is equilibrium attained between soil and water? *c.* Is it possible with air-dried soil samples to make applicable reaction determinations? *d.* What is required of the qualities of the applied water?). V. Sources for error in using the quinhydrone electrode in pH determinations in soils (*a.* Basic reaction. *b.* Oxidation and reduction. Selective adsorption. *c.* Influence of salts. *d.* No specific influence of nitrates. *e.* Influence of temperature.). VI. Preparation of quinhydrone. VII. Final remarks.

I. *Introduction.*

In 1920 *Biilmann* (1) has shown that by means of the organic compound quinhydrone, it is possible to form an electrode which may be used for the determination of hydrogen-ion concentration (1—5). This electrode has been widely used in solving practical and theoretical problems of very diverse nature. However, there is hardly any field in which it has been so extensively used as in

determining the reaction of soils. Its applicability here was shown by *Biilmann* (6) in cooperation with *Harald R. Christensen* and *Tovborg-Jensen* (9). To elucidate the application of the electrode for soil research, it may be noted that from 1924 to 1926 inclusive, pH determinations have been made in more than 50.000 soil samples at the Danish State Laboratory for Plant Culture and that *Hudig* and *Hetterschy* (10, 12) use an apparatus with which 250 measurements may be made in one hour, the samples being prepared beforehand. As reaction determinations by means of the quinhydrone electrode are now constantly used in many laboratories for soil research, it seemed desirable to find out the best condition for the application of the electrode. Hence the *Second Commission of The International Society of Soil Science* requested *Harald R. Christensen* and *Einar Biilmann* to carry out elaborate studies on the problem and make proposals for a standard manner of proceeding. In the month of August 1926, soil science suffered the loss of one of its most successful pioneers at the death of Dr. *Harald R. Christensen*. So the authors of this report took up the task. To meet the problem in hand we have drawn on our own experience and that of other investigators, and when this seemed insufficient, we have supplemented with a series of experiments which aimed to elucidate the various sides of the question. We realize that in the case of so complicated a substance as soil, our results may perhaps not be applicable to certain types of soil with which we have not dealt. However, it is our hope that a systematic investigation such as we have attempted to present, may prove useful as a guide both for practical pH determinations of soils and for the scientific interpretation of many important sides of the question, and that our results may also be applicable to other soils than those used in our investigations.

The problem of determining the acidity of a soil falls into two distinctly separate parts:

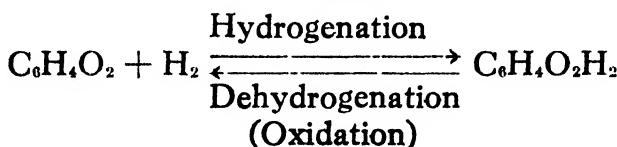
1. To prepare the mixture of soil and water in which pH is to be determined,
2. To measure pH correctly in the correctly prepared soil-water mixture.

pH determinations may be carried out electrometrically, using either the hydrogen electrode or the quinhydrone electrode, or colorimetrically. In the following, in accord with the problem

before us, we shall especially consider the quinhydrone electrode. In order to understand conditions of importance for the measurements, a few remarks on the nature of the quinhydrone electrode are in order here.

II. THEORY OF THE QUINHYDRONE ELECTRODE AND ITS PRACTICAL APPLICATION.

1. The quinhydrone is a compound of 1 molecule quinone and 1 mol. hydroquinone. By hydrogenation quinone may be converted into hydroquinone, and, on the other hand, by oxidation hydroquinone may be deprived of hydrogen and thereby be converted into quinone. This mutual oxidation and reduction may be expressed by the following reaction diagram:



If hydrogenation is due to ordinary chemical hydrogenating substances and if oxidation is due to such oxidising agents, no electrical potential will occur which can be used for electrometric determination of pH. However, if the reactions mentioned take place in a galvanic cell under certain conditions such potentials will occur. This will be discussed in the following.

2. Let us consider a galvanic cell consisting of two electrode vessels *a* and *a*₁, each of which is filled with an electrolyte containing quinhydrone in solution. The siphon tubes *b* and *b*₁ are filled with the same liquid as the electrode vessels, and their points are submerged in a vessel containing a saturate solution of KCl, so that there is electrical conductance between the two electrode vessels. In each of these vessels are placed uncoated platinum electrodes *e* and *e*₁.

If the liquids in the two electrode vessels are identical, there is no reason to expect a potential difference between *e* and *e*₁, nor is any such observed. However, if the hydrogen-ion concentration in the two electrolytes in *a* and *a*₁ differs, a potential difference between *e* and *e*₁ can be measured. If the electrodes are connected by a copper wire *l*, a current will pass in such a direction that it tends to induce the same hydrogen-ion con-

centration about the two electrodes. If the hydrogen-ion concentration is for instance higher at e than at e_1 , the current will pass along the wire from e to e_1 , in other words e has higher electrical potential than e_1 .

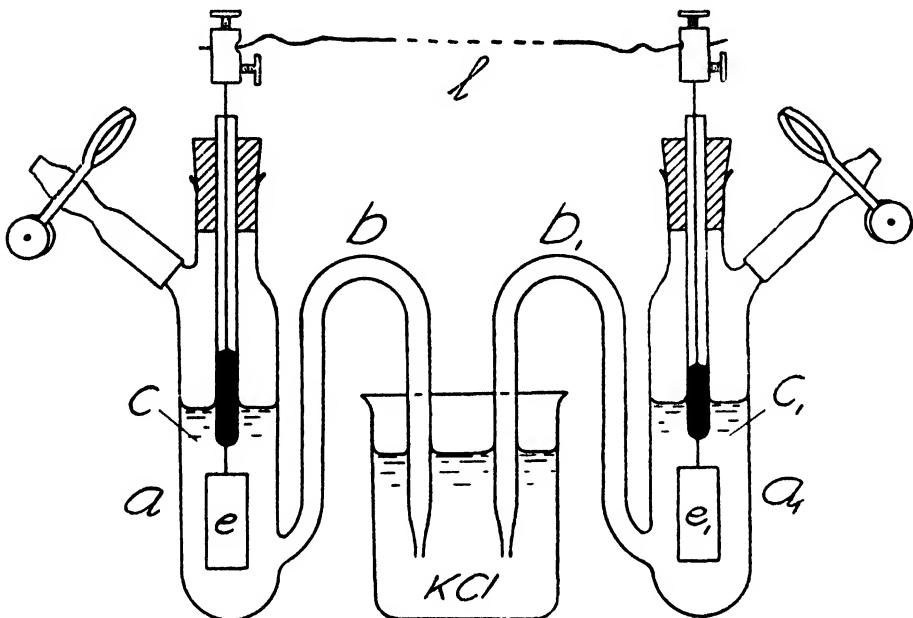
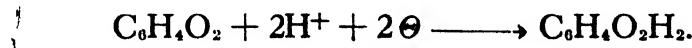


Fig. 1.

The number of hydrogen ions increases about e_1 according to the reaction:



in which Θ represents the negative electron. The electrons formed pass along the wire l to e and here the following reaction takes place.



At this electrode hydrogen ions disappear.

3. If these reactions were permitted to take place to appreciable extent, the hydrogen-ion concentration about both e and e_1 would be altered. This must be avoided if these concentrations are to be measured. Therefore the cell voltage is measured by means of a "compensation method", that is to say the voltage necessary for preventing a current to pass from e along the wire l to e_1 is determined.

The potential difference between e and e_1 depends upon temperature and the difference in hydrogen-ion concentrations at e and e_1 . Let the concentrations be c and c_1 , the voltage of the cell will be

$$\pi = 0.0001984 \times T \log \frac{c}{c_1},$$

in which T represents the absolute temperature.

Since

$$\text{pH} = -(\log. \text{hydrogen-ion concentration})$$

we find

$$\text{pH}_1 = \text{pH} + \frac{\pi}{0.0001984 \times T}.$$

In measuring π , the pH value at one of the electrodes may be calculated, when the pH value at the other electrode is known.

It is advantageous to use as standard electrode a quinhydrone electrode whose electrolyte is an aqueous solution of KCl 0.09n and HCl 0.01n. The pH value of this electrolyte is 2.03¹⁾ and S. Veibel has stated (14) that the potential of this electrode remains constant for several days.

However, we recommend the preparation of a fresh standard electrode daily.

From the difference in potential π between the two electrodes, of which in our case the standard electrode has the higher potential, the sought pH value may be calculated using the following equation:

$$\text{pH}_1 = 2.03 + \frac{\pi}{0.0001984 \times T}.$$

4. If this simple relation between pH and π is to hold true, the hydroquinone and quinone must be present in the same molar concentration about the electrode. This will be the case when quinhydrone is used, as this substance dissociates in aqueous solutions forming equal numbers of molecules of quinone and hydroquinone. The potential of the hydroquinone electrode depends namely on

$$\log. \frac{\text{Concentration of quinone}}{\text{Concentration of hydroquinone}}.$$

¹⁾ S. P. L. Sørensen uses the value 2.038.

The fraction quinone/hydroquinone is unity, when the conc. of quinone = the conc. of hydroquinone, that is to say when quinhydrone is used, no matter whether in a more or less concentrated solution. However, if quinone and hydroquinone are used in another proportion than in pure quinhydrone, the potential of the electrode is affected. For our purpose it is worth while to note that between two electrodes in solutions of the same pH value, of which one contains pure quinhydrone, while the other contains quinone and hydroquinone in a proportion differing from 1, there will be a potential difference:

$$\Delta\pi = \frac{0.0001984}{2} \times T \times \log \frac{\text{conc. of quinone}}{\text{conc. of hydroquinone}}.$$

This fact deserves mention, because in soil investigations, even if quinhydrone is used for the electrodes, one may arrive at solutions in which the conc. of quinone differs from the conc. of hydroquinone for two reasons. In the first place the soil may possibly contain oxidising or reducing substances which may affect hydroquinone or quinone and so cause a deviation from the proportion 1, and secondly, a more or less selective adsorption of the components of quinhydrone by the soil particles may give rise to a similar effect.

The expression for $\Delta\pi$ given above shows that a soil electrode, in which conc. quinone/conc. hydroquinone > 1 , will present a more positive (less negative!) potential than if the ratio of the concentrations had not changed from unity. If we use the measured potential of such an electrode for the calculation of pH, without correction for $\Delta\pi$ (and this correction would be rather difficult to introduce), we find the potential π of the standard quinhydrone electrode to the examined electrode lower, and consequently also the value of pH lower than corresponding to the actual reaction of the soil, — and vice versa.

PRACTICAL APPLICATION.

In measuring the pH of soil-water mixtures various apparatuses may be used. In selecting these, the following points should be considered.

- a. The apparatus must be simple, easy to build up and clean.
- b. The connection between the KCl-bridge and the electrode

vessel in which the soil suspension is placed must be so constructed, that during the measurements of a soil sample, no amounts of KCl, large enough to influence the results, are allowed to diffuse in the soil suspension. Further, it must conduct the current so efficiently that the sensitiveness of the measurement is not reduced too much.

c. The simplest and best adapted vessel for the soil suspension is the test tube in which it was prepared.

d. The most suitable standard electrode is the quinhydrone electrode referred to above. The electrolyte of this electrode, namely KCl 0.09n HCl 0.01n, is easily prepared by mixing 900 cc 0.10n KCl and 100 cc 0.10n HCl. This standard electrode gives just as well defined potentials as the calomel electrode. It is easier to prepare and, in soil investigations, always produces potentials in the same direction, which is not the case of the calomel electrode.

Fig. 2 shows an apparatus constructed in accordance with these conditions. It consists of a quinhydrone standard electrode *b*, submerged in a cylindrical glass containing 3.5 molar KCl solution *c*, and the soil electrode *a*. In both electrodes the metallic electrode used is a bright platinum plate welded to a platinum wire, which is fused into a glass tube. The connection between the soil-water mixture in *a* and the liquid in *c* is made through a siphon tube filled with a stiffened solution of KCl in agar solution. The soil electrode vessel is a test tube about 1.5 cm. \times 15 cm. with a volume of about 35 cc. The standard electrode contains about 15 cc.

As to the agar tubes, the following points should be observed. The agar-KCl mass must be of a suitable consistency, so that it will adhere firmly to the glass tube. It should *entirely* fill the tube. The tubes are prepared as follows: 5 g agar-agar and 100 cc 3.5 molar KCl-solution are heated in a beaker to almost boiling point. A rubber tube is attached to the glass tube, which must be very clean and dry, and by suction through the rubber tube, the glass tube is filled with the solution of KCl in agar-agar jelly. The rubber tube is closed with a clip a little below the end of the glass tube. The tube, when filled, is left in the beaker, until the agar mass has entirely stiffened both in the tube and in the beaker. The tube which must be entirely filled with the agar mass, is now taken out of the beaker, the rubber tube carefully removed, and the agar cut

off evenly at the ends of the tube. As a rule several tubes are prepared at the same time and stored in a KCl-solution. After rinsing with distilled water, they are ready for use.

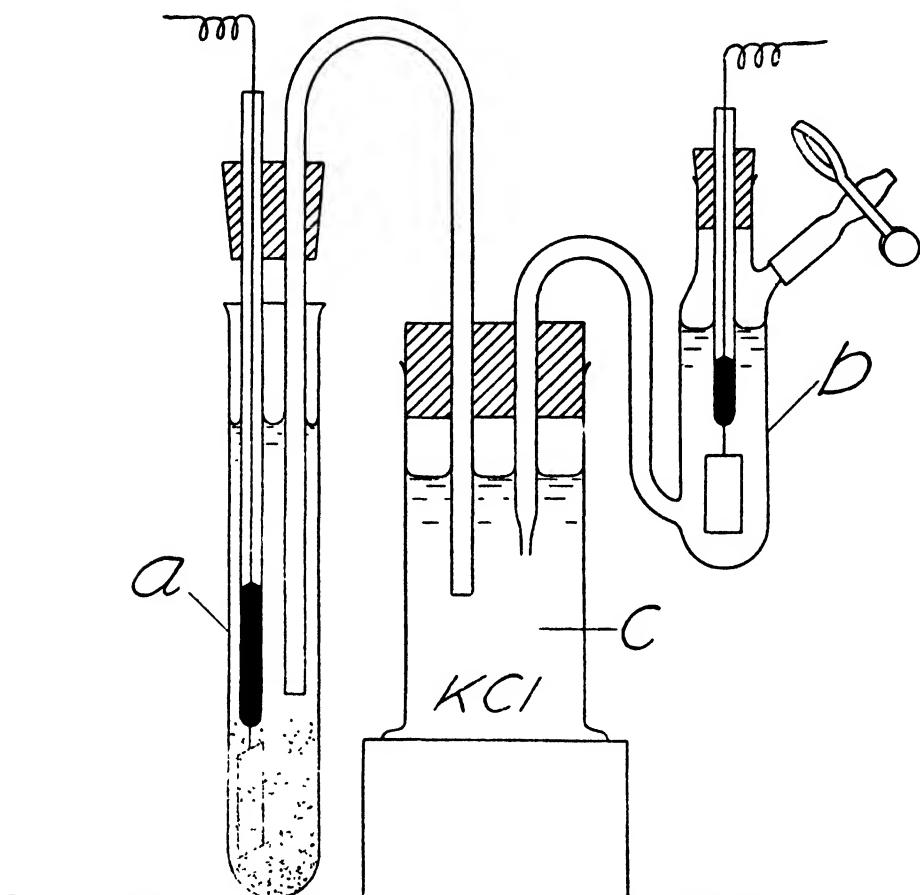


Fig. 2.

In making pH determinations in soil-water mixtures with this apparatus, proceed as follows:

a. First prepare the standard electrode. Shake about 25 cc KCl-HCl solution with about 0.1 g quinhydrone. Fill the vessel with the mixture, after rinsing if necessary the vessel with a part of the solution. Close the vessel with a rubber stopper, in which the electrode is inserted, and place it in the cork of the cylinder glass as shown in the Fig. Now standardize the apparatus by making a pH determination in a standard

buffer solution of known composition, for instance a phosphate mixture, pH 6.8. To about 25 cc of this add quinhydrone in a test tube and shake mixture. Now raise the glass with the electrode and lower it again, so that the free electrode is submerged in the liquid in the test tube; then measure the voltage. The potential must, of course, be measured by a compensation method, as is the case with the ordinary hydrogen electrode. For this use a galvanometer and a measure wire, or better a potentiometer. If the potential drifts, or if it differs more than about 1 millivolt from the theoretical value, the apparatus must be examined, and the electrodes cleaned if necessary. If the potential is correct and does not drift, the apparatus is ready and the measurements in soil-water mixtures may begin. Follow the same method of procedure as with the standard solution. Shake the soil-water mixture with about 0.1 g quinhydrone in test tubes, place the free electrode in the test tube, and measure the potential.

If the potential drifts, or reaches the final value too slowly, the electrodes may be poisoned and need cleaning. They are cleaned by submersion in a hot solution of potassium bichromate in sulphuric acid, rinsed with distilled water, and heated red hot over an alcohol or gasoline blow lamp (not a coal gas lamp). Care must be taken not to crack the glass. *Hg* will pass through the most minute fissures and cause incorrect potentials.

The test of the electrodes described above is a control for the entire apparatus. The electrodes themselves may be tested separately by comparing them when submerged in one and the same electrolyte containing quinhydrone. The potential difference should not exceed 0.0001 volt.

When the electrode has been used for measurement in a standard buffer solution, it must be rinsed *carefully* with distilled water before it is used for soil suspensions. As a rule it is not necessary to rinse between several successive soil measurements. When the apparatus is out of use, the electrode is left standing in a solution of 3.5 molar KCl to prevent the agar-agar from drying or its salt from diffusing. The latter gradually takes place, when it is left in contact with distilled water.

When the apparatus is ready, the actual measurements take only a short time; the potentials reach their final value almost instantaneously. Changing the test tubes containing the various

soil samples is so simple a matter that with some practice 280—300 soil samples may be tested by one person in 1 day of 7 hour's work, provided the following method of proceeding is used: Prepare a large number *a*, *b*, *c* — of soil-water mixtures in test tubes. Add quinhydrone to the first sample *a*, shake for 2—3 seconds and place the test tube in the apparatus as shown in the Fig. Add quinhydrone to the next sample *b*, then measure the potential of *a*, remove it from the apparatus and put *b* in its place, shake *c* with quinhydrone, measure *b* and so on.

The potentials are measured with an exactitude of 1 millivolt, corresponding to 0.01—0.02 in pH.

Calculations of pH values from π are made from the above mentioned formula.

Here we have described the method we recommend for the measurements. In the following chapter we shall consider the exactitude of the determinations and the factors influencing them. We shall quote the measurements (see *Biilmann* (6) and *Harald R. Christensen* and *S. Tovborg-Jensen* (9)), which were originally made to test the method — namely a comparison of pH determinations by the hydrogen electrode and the quinhydrone electrode.

TABLE I.

pH-values of soils by determination with Hydrogen electrode (H_2) and with Quinhydrone electrode (Q).

(a) *Sandy soils.*

H_2	Q	H_2	Q	H_2	Q	H_2	Q
8,28	8,28	8,00	8,18	7,90	7,95	7,88	7,82
7,84	7,90	7,89	8,08	7,74	6,73*	7,60	7,64
7,26	7,34	6,94	6,96	6,90	6,86	6,84	6,90
6,82	6,74	6,80	6,78	6,80	6,87	6,70	6,59
6,68	6,62	6,56	6,62	6,50	6,37	6,36	6,37
6,30	6,62*	6,30	6,36	6,15	6,14	6,04	6,20
6,02	6,10	6,02	5,92	5,96	5,92	5,82	5,90
5,50	5,64	5,40	5,96*	5,39	6,56*	5,32	5,42

(b) *Loam soils.*

H_2	Q	H_2	Q	H_2	Q	H_2	Q
8.22	8.20	8.16	8.22	7.96	8.10	7.88	7.93
7.85	8.00	7.78	7.94	7.72	7.64	7.60	7.48
7.48	7.50	7.32	7.52	7.31	7.39	7.24	7.26
7.12	7.04	7.10	7.04	7.08	6.98	6.94	7.10
6.70	6.80	6.70	6.74	6.60	6.76	6.38	6.47
6.30	6.38	6.30	6.18	6.22	7.28*	6.21	6.35
6.20	6.53*	6.15	6.53*	6.00	6.10	5.86	5.93
5.82	5.79	5.44	5.46	5.28	5.32	—	—

(c) <i>Humus soils.</i>							
H_2	Q	H_2	Q	H_2	Q	H_2	Q
7.84	7.71	7.66	7.49	7.46	7.46	6.87	6.76
6.68	6.76	5.96	6.02	5.96	6.04	5.68	5.71
5.54	5.60	4.70	4.78	4.76	4.70	4.23	4.25

The accordance between the two series of figures is very good. In most cases the agreement is within 0.1 in the value of pH, and only in seven cases (marked with an asterisk) do the deviations exceed 0.2, which may be considered as the precision needed in the determinations of pH in soil samples. In five of the seven cases the determinations were repeated. Comparison of the first and the second series of measurements seems to show, that the differences in the first series are due to sampling and other errors, which may easily be avoided.

First determinations		Second determinations	
H_2	Q	H_2	Q
7.74	6.73	6.34	6.38
6.30	6.62	6.38	6.65
5.40	5.96	6.02	6.04
6.22	7.28	6.36	6.44
6.15	6.53	6.45	6.50

Altogether some 200 comparisons have been made with results similar to those recorded here.

III. THE REPRODUCIBILITY OF THE DETERMINATIONS.

Duplicate determinations of pH in soils with the quinhydrone electrode have been made previously, and good agreement between the measurements stated. In connection with the present report we have made measurements of three different soils under identical conditions, taking 10 samples of each soil, and so we have found the results recorded in Table II.

TABLE II.

pH determination in 10 different samples from the same soil. Air-dried samples. Soil-water ratio $\frac{1}{2}$. Measurement at 19° C . immediately after water and quinhydrone had been added.

π	pH	π	pH	π	pH
Clay soil		Sandy soil		Loamy soil	
0,209	5,65	0,155	4,72	0,287	7,00
0,208	5,64	0,155	4,72	0,295	7,15
0,209	5,65	0,155	4,72	0,295	7,15
0,209	5,65	0,156	4,73	0,295	7,15
0,209	5,65	0,155	4,72	0,296	7,17
0,209	5,65	0,155	4,72	0,296	7,17
0,209	5,65	0,156	4,73	0,295	7,15
0,209	5,65	0,157	4,75	0,295	7,15
0,209	5,65	0,157	4,75	0,295	7,15
0,209	5,65	0,156	4,73	0,295	7,15

With a single exception, the figures show that the determinations are reproduced with an exactitude which is of 0.01—0.03 in pH.

The question has been raised as to whether measurements should be made immediately after the addition of quinhydrone, or after some time only. To this it may be said that one of the peculiarities of the quinhydrone electrode is its ability to attain its potential instantaneously, contrary to the hydrogen electrode. If successive measurements show different potentials,

it indicates in the present case *either* that the equilibrium between soil and water is not yet attained, so that the reaction of the mixture, and therefore the potential, changes gradually, or that the components of the soil have a chemical or adsorbing effect on the components of quinhydrone.

The first of these possibilities will be discussed in a later chapter, dealing with the preparation of the soil-water mixture.

As to the second, it may be easily seen that if the soil has any effect on the components of quinhydrone, by which the fraction quinone/hydroquinone is altered from unity, this influence is either instantaneous, and so gives no drifting potential, or it takes place gradually, and the potential then deviates more and more from the correct value. A measurement made immediately after addition of quinhydrone gives therefore the correct value, or at least a more correct value than later measurements.

In our experiment material we have not encountered soils with appreciably drifting potentials. In testing 7 soil samples, immediately ($\frac{1}{2}$ minute) after addition of quinhydrone, 15 minutes later, and 4 hours later, we found no appreciable difference between the potentials, and when we look at the figures in Table III, we see that the values do not drift in any definite direction. We may therefore assume that the quinhydrone electrode in soil-water mixtures, as well as in other solutions, immediately attains the potential which corresponds to the pH value of the mixture.

TABLE III.

Influence of time upon soil-water mixtures with and without quinhydrone.

Soil-water ratio $\frac{1}{2}$. Measurements at 19° C.

Time since water had been added to the soil.	Immediately after quinhydrone had been added.		15 minutes after quinhydrone had been added.		4 hours after quinhydrone had been added.	
	π	pH	π	pH	π	pH
<i>Loamy soil.</i>						
0	0.293	7.11	0.299	7.21	0.297	7.18
	0.294	7.13	0.300	7.23	0.302	7.27
15 min.	0.293	7.11	0.299	7.21	0.301	7.23
	0.293	7.11	0.298	7.20	0.301	7.23
25 min.	0.294	7.13	0.300	7.23	0.297	7.18
	0.293	7.11	0.302	7.27	0.302	7.27
1 hour	0.294	7.13	0.299	7.20	0.303	7.28
	0.293	7.11	0.300	7.23	0.304	7.30
24 hours	0.294	7.13	0.299	7.20	0.297	7.18
	0.294	7.13	0.300	7.23	0.304	7.30
<i>Humus soil.</i>						
0	0.124	4.18	0.120	4.12	0.115	4.02
	0.124	4.18	0.121	4.13	0.116	4.04
15 min.	0.120	4.12	0.119	4.09	0.110	3.94
	0.120	4.12	0.117	4.06	0.110	3.94
25 min.	0.120	4.12	0.120	4.12	0.118	4.08
	0.121	4.13	0.120	4.12	0.116	4.04
1 hour	0.121	4.13	0.122	4.14	0.119	4.09
	0.123	4.17	0.121	4.13	0.121	4.13
24 hours	0.122	4.14	0.122	4.14	0.119	4.09
	0.122	4.14	0.122	4.14	0.121	4.13

Time since water had been added to the soil.	Immediately after quinhydrone had been added.		15 minutes after quinhydrone had been added.		4 hours after quinhydrone had been added.	
	π	pH	π	pH	π	pH
<i>Clay soil.</i>						
0	0.204	5.58	0.195	5.43	0.196	5.44
	0.205	5.59	0.196	5.44	0.201	5.52
15 min.	0.205	5.59	0.202	5.55	0.206	5.61
	0.204	5.58	0.202	5.55	0.203	5.56
25 min.	0.205	5.59	0.205	5.59	0.208	5.65
	0.205	5.59	0.205	5.59	0.207	5.63
1 hour	0.205	5.59	0.203	5.56	0.207	5.63
	0.206	5.61	0.203	5.56	0.208	5.65
24 hours	0.206	5.61	0.206	5.61	0.208	5.65
	0.205	5.59	0.206	5.61	0.208	5.65
<i>Loamy soil.</i>						
0	0.344	8.01	0.345	8.02	0.344	8.01
	0.336	7.87	0.343	7.99	0.344	8.01
15 min.	0.346	8.04	0.348	8.08	0.341	7.96
	0.344	8.01	0.349	8.09	0.345	8.03
25 min.	0.342	7.98	0.346	8.04	0.339	7.92
	0.344	8.01	0.348	8.08	0.341	7.96
1 hour	0.346	8.04	0.348	8.08	0.341	7.96
	0.342	7.98	0.348	8.08	0.344	8.01
24 hours	0.339	7.92	0.342	7.98	0.340	7.94
	0.342	7.98	0.345	8.02	0.339	7.92
<i>Loamy soil.</i>						
0	0.333	7.81	0.335	7.85	0.329	7.74
	0.334	7.83	0.335	7.85	0.329	7.74
15 min.	0.328	7.73	0.329	7.74	0.325	7.68
	0.332	7.80	0.335	7.85	0.330	7.75
25 min.	0.333	7.81	0.333	7.81	0.328	7.73
	0.332	7.80	0.334	7.83	0.330	7.75
1 hour	0.329	7.74	0.333	7.81	0.329	7.74
	0.333	7.81	0.335	7.85	0.330	7.75
24 hours	0.319	7.57	0.328	7.73	0.327	7.71
	0.318	7.55	0.327	7.71	0.326	7.69

Time since water had been added to the soil.	Immediately after quinhydrone had been added.		15 minutes after quinhydrone had been added		4 hours after quinhydrone had been added.	
	π	pH	π	pH	π	pH
<i>Loamy soil.</i>						
0	0.183	5.21	0.183	5.21	0.180	5.16
	0.182	5.20	0.180	5.16	0.179	5.15
15 min.	0.181	5.18	0.181	5.18	0.178	5.13
	0.180	5.16	0.180	5.16	0.179	5.15
25 min.	0.179	5.15	0.180	5.16	0.178	5.13
	0.178	5.13	0.179	5.15	0.178	5.13
1 hour	0.180	5.16	0.181	5.18	0.179	5.15
	0.178	5.13	0.180	5.16	0.179	5.15
24 hours	0.178	5.13	0.180	5.16	0.180	5.16
	0.181	5.18	0.182	5.20	0.182	5.20
<i>Loamy soil.</i>						
0	0.157	4.77	0.157	4.77	0.160	4.81
	0.156	4.75	0.157	4.77	0.160	4.81
15 min.	0.155	4.73	0.159	4.80	0.162	4.85
	0.155	4.73	0.159	4.80	0.161	4.83
25 min.	0.156	4.75	0.160	4.81	0.164	4.89
	0.155	4.73	0.159	4.80	0.162	4.85
1 hour	0.157	4.77	0.161	4.83	0.164	4.89
	0.156	4.75	0.161	4.83	0.163	4.87
24 hours	0.154	4.71	0.159	4.80	0.162	4.85
	0.154	4.71	0.158	4.78	0.160	4.81

The Table III also shows the influence of the time, during which the soil samples have been treated with water, before quinhydrone is added. This circumstance will be discussed in chapter IV.

IV. PREPARATION OF THE SOIL-WATER MIXTURES.

In preparing the soil-water mixture for measurements of pH, first of all the following questions arise.

- What proportion between soil and water should be used?
- When is equilibrium attained between soil and water?

c. Is it possible with air-dried soil samples to make applicable reaction determinations?

d. What is required of the qualities of the applied water?
These questions are discussed separately on the next pages.

a. *What proportion between soil and water should be used?*

The problem is to prepare — if possible — a mixture of soil and water in which there is equilibrium between the soil and the liquid. This equilibrium is most rapidly attained, when relatively small amounts of water are used, and first of all in the parts of the solution which are in immediate contact with the soil particles.

In general then, it is best to use small amounts of water and place the platinum electrodes so that they are entirely surrounded by soil. Then it does not matter whether or not the solution above the soil-water mixture is in equilibrium with the soil when the measurements are made.

However, in making the actual measurements, it is important to be able to use not too small amounts of water, and it is our task to find a compromise between the two requirements.

The behaviour of a soil sample to different amounts of water depends on the nature of the substances influencing the pH value in the aqueous solution which is going to be formed. If these substances are so feebly soluble that even when comparatively large amounts of water are added, the solution will be saturated with them, the pH of the solution will be independent of the amount of water within very wide limits. However, if the soil contains readily soluble substances which have an appreciable effect on the pH value, these substances will dissolve already in small amounts of water. So pH will depend on the ratio between water and soil.

Various soils, then, differ in sensitiveness to the variations in the amount of water.

An influence of the ratio, soil : water has been observed by some investigators. We shall especially mention *Pierre* (13) and *Hissink and van der Spek* (11), who also quote literature on the subject. On the other hand, *Harald R. Christensen* (8) using colorimetric measurements observed no effect of the ratio soil : water.

We have examined the subject by testing a series of different

soils and we have found that their pH in most cases was independent of the ratio soil : water within wide limits, but that some soils were sensible to a change of the proportion.

The results are recorded in Tables IV, V, VI and VII.

TABLE IV.

Influence of the soil-water ratio upon the pH value of soil-suspensions.

Measurements in a thermostat at 18° C.

Sample.	Soil-water ratio	pH in the soil-water paste			pH at the supernatant liquid		
		imm.	15 min.	60 min.	imm.	15 min.	60 min.
1. Loamy soil.	15/15	7.08	7.08	7.08	7.06	7.06	7.06
	15/15	7.11	7.11	7.17	7.12	7.09	7.11
	8/20	7.18	7.23		7.23	7.23	
	7/70	7.25	7.25		7.13	7.13	
2. Sandy soil.	15/15	7.00	7.02		7.02	7.04	
	15/15	6.98	7.02		7.00	7.00	
	8/20	7.07	7.07		7.07	7.13	
	7/70	7.08	7.08		6.98	7.06	
3a. Sandy soil.	15/15	4.62	4.64	4.62	4.60	4.60	4.60
	15/15	4.60	4.64	4.62	4.60	4.64	4.60
	15/15	4.60	4.62		4.60	4.62	
	10/25	4.78	4.78	4.78	4.78	4.78	4.76
	10/25	4.75	4.78		4.78	4.78	
	7/70	4.96	4.96		5.05	5.05	
3b. Same as 3a. Shaken for $4\frac{1}{2}$ hours.	15/15	4.63	4.63		4.61	4.61	
	15/15	4.65	4.65		4.63	4.63	
	8/20	4.80	4.80		4.78	4.80	
	8/20	4.82	4.82		4.80	4.80	
	7/70	4.97	4.97		5.05	5.05	
	7/70	4.98	4.98		5.05	5.05	
4. Clay soil.	15/15	5.55	5.56		5.46	5.42	
	15/15	5.56	5.56		5.51	5.56	
	10/25	5.56	5.55		5.58	5.53	
	7/70	5.63	5.58		5.66	5.66	
	7/70	5.63	5.58		5.66	5.68	

The measurements shown in Table IV were made in a thermostat at 18° C. pH was determined by two electrodes, one of which was *entirely surrounded by soil*, while the other was *submerged in the liquid above the paste of soil and water*. The measurements were made immediately after shaking with an excess of quinhydrone, 15 minutes later, and, in some cases, 1 hour later. We note that in Nos. 1, 2 and 4 the values at ratios soil : water = 1 : 1 and 1 : 2.5 correspond to an exactitude of about 0.1 units in pH. In No. 1 the deviation increases somewhat on dilution to 1 : 10, but in Nos. 2 and 4, pH remains almost constant.

No. 3, however, shows a marked increase in pH on dilution. The reason of this is not that equilibrium between soil and water is attained more slowly in the larger quantities of water, for the same soil, (3b) after being shaken 4½ hours with water, gave the same pH value in the various dilutions as in the series 3a, in which the soil-water mixture was only shaken a few seconds.

The reason is probably to be sought in the above named possibility that the soil contains a readily soluble substance which affects the pH of the soil-water mixture, as seen from the figures in Table V. Soil No. 3 was treated as follows: 20 gm soil was shaken with 100 gm water and precipitated in the centrifuge. The clear liquid ("centrifugate") was poured off. The process was repeated 3 times with 100 cc water each time. The pH was measured in the 4 "centrifugates" and in the soil remainder.

TABLE V.

Centrifugate.	pH
No. 1	4.94
" 2	5.43
" 3	5.67
" 4	5.77

Soil-remainder/water.	In the soil-water paste.	In the liquid above the paste.
1 : 1	5.11	5.10
1 : 10	5.23	5.27

We note that by the first treatment with 100 cc water, the main part of the pH-changing, readily soluble substances are removed. The last centrifugate was as clear as water, and was a very poor conductor of electricity, so that the last determination is rather dubious. Moreover, equilibrium between soil and water was not attained here, as may be seen from the fact that the soil remainder + water, with the electrode submerged in the soil, shows another pH value than centrifugate No. 4.

We note finally that whereas the original soil gave pH = 4.62 and 4.96 for the ratios 1 : 1 and 1 : 10, the washed soil gives nearly the same values for these ratios (5.11 and 5.23).

This indicates how well a soil can show definite pH values, even when its buffering substances are but feebly soluble, as is the case here *after* washing (compare *Pierre*, l.c. p. 304).

Tables VI and VII show finally a series of measurements with soil-water ratios, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 5, 1 : 10. Table VI shows experiments with loamy soils, Table VII experiments with sandy soils.

TABLE VI.
Influence of the soil-water ratio on pH.
Loamy soils.

Nature of soil.	pH in soil-suspensions by different values of the soil-water ratio.			
	1/1	1/2	1/5	1/10
heavy, loamy	7.85	7.78	7.77	7.77
loamy	7.66	7.68	7.64	7.60
light, loamy	7.42	7.46	7.47	7.48
loamy	7.35	7.49	7.46	7.43
"	7.35	7.40	7.42	7.38
"	7.32	7.30	7.33	7.35
light, loamy	7.18	7.38	7.40	7.35
" "	6.90	6.91	6.93	7.00
heavy, loamy	6.83	6.83	6.87	6.90
loamy	6.80	6.90	6.87	6.84
"	6.69	6.69	6.68	6.71
loamy, rich in humus	6.58	6.74	6.77	6.83
loamy	6.52	6.60	6.67	6.71

Nature of soil.	pH in soil-suspensions by different values of the soil-water ratio.			
	1/1	1/2	1/5	1/10
loamy	6.48	6.60	6.66	6.69
heavy, loamy . . .	6.36	6.46	6.59	6.65
loamy	6.31	6.40	6.40	6.48
"	6.14	6.22	6.30	6.35
"	6.06	6.16	6.19	6.15
"	5.82	5.98	6.15	6.25
"	5.63	5.80	5.87	5.93
"	5.60	5.70	5.75	5.80
light, loamy . . .	5.36	5.43	5.62	5.69
loamy	5.11	5.27	5.39	5.49
light, loamy . . .	5.09	5.25	5.29	5.42
loamy	5.09	5.15	5.23	5.27
"	4.68	4.73	4.88	5.01

TABLE VII.
Influence of the soil-water ratio on pH.
Sandy soils.

Nature of soil.	pH in soil-suspensions by different values of the soil-water ratio.			
	1/1	1/2	1/5	1/10
sandy	8.19	8.15	8.04	8.00
"	7.82	7.88	7.88	7.85
"	7.45	7.49	7.56	7.57
1. sandy	7.37	7.52	7.72	7.77
"	7.08	7.18	7.35	7.43
sandy, rich in humus	7.02	7.13	7.19	7.14
" " " "	6.78	6.83	6.88	6.91
sandy	6.70	6.70	6.73	6.78
sandy, poor in humus	6.44	6.55	6.69	6.70
sandy	5.90	5.90	5.94	6.00
"	5.86	6.03	6.17	6.15
"	5.65	5.79	5.88	5.93
sandy, rich in humus	5.29	5.29	5.49	5.57
" " " "	5.11	5.23	5.44	5.57
sandy	5.11	5.23	5.37	5.48
"	4.90	5.04	5.23	5.35
"	4.80	4.88	5.05	5.18

Our experiments show, in accordance with those of other investigators, that the ratio between soil and water is *not* without influence on the reaction of the soil-water mixture. The proportion between soil and water seems particularly important in more acid soils (pH below 6.6—6.5), and in all the cases tested with lower pH values, the mixture becomes *less acid* when diluted.

To explain this difference between basic and acid soils, we must remember that the substances determining reaction in the basic Danish soils are, for the most part, feebly soluble (carbonates of calcium and magnesium) which, being present in excess, makes these soils capable of giving almost identical solutions with greatly varied quantities of water. Acid soils contain, in addition to feebly soluble substances, readily soluble compounds which influence the reaction, but are present in so small quantities that they are entirely dissolved in but small amounts of water. They therefore play a more important part when small quantities of water are added than when larger amounts are applied. A similar effect will be observed when the soil contains small quantities of substances, which affect the pH of the soil-water mixture under hydrolysis.

We are now face to face with a difficulty in determining the reaction of a soil. However, the same difficulty arises no matter which method of measuring is used.

As it is impossible to determine a pH value characteristic for soil in its *natural* conditions, — because the value in such a case is affected both by the changing amounts of water and by biological processes taking place in the soil, and is dependent on temperature and many other factors, — we must try to determine the pH of the actual *soil substance*, independently of these factors, and under well defined, reproducible conditions. In choosing the proportion soil-water, account must be taken of the technique of the measuring method. Of the three methods possible, the colorimetric, the hydrogen electrode and the quinhydrone electrode, the last permits the use of the smallest quantities of water. In this method no more water is needed than the amount required to moisten the soil so that it has good conductivity. When quinhydrone is carefully mixed into this "paste", all requirements for making a measurement are fulfilled. However, for practical use it is difficult to apply such small amounts of water, and the minimum amount of water

required differs for different soils. We suggest therefore that *in determining pH in soils using the quinhydrone electrode, the proportion soil-water 1 : 1 should be used.* In the case of Danish mineral soils, this proportion fulfils the requirements of exactitude if a certain amount of soil is placed in a test tube and water added until the mixture is doubled in volume.

This proportion may only be used in determining the soil reaction. In determining the buffer effect a relatively larger quantity of water is required.

b. When is equilibrium attained between soil and water?

In making an electrometric determination of the reaction in a soil-water mixture, what is really measured is the reaction of the part of the solution, which is in contact with the platinum electrode. The determination only represents a characteristic reaction of the tested soil, if it corresponds to a state of equilibrium between soil and water. It is therefore very important to know how long, and in which way soil and water react on each other to attain equilibrium.

The velocity at which equilibrium is attained may depend on the physical and chemical nature of the soil. Yet whatever effect these factors may have on velocity, we may suppose that equilibrium is attained the more rapidly the larger the soil surface presented in proportion to the amount of water used. This means, in the case of a certain soil, that equilibrium is attained more quickly when small quantities of water are used.

If the colorimetric method or the hydrogen electrode are used in reaction determinations, the measurements cannot be made before equilibrium between the soil and the *entire* amount of water used has been attained.

However, if the quinhydrone electrode is used, it is only necessary to attain equilibrium between soil and water in *that part of the liquid which* is in contact with the platinum plate of the electrode, in other words: in a very thin film of the mixture through which diffusion from those parts of the liquid which are in immediate contact with the soil particles to the parts of the liquid in immediate contact with the platinum plate will happen very quickly. This accounts for the form of the quinhydrone electrode chosen by *Biilmann* (6) and *Harald R. Christensen and Tovborg-Jensen* (9) in their soil investi-

gations. The electrode is placed so that its platinum plate is entirely submerged in a mixture of soil, water and quinhydrone. Even if (Table IV) we find the same pH values in the "paste" and the liquid above it, especially when the latter is not entirely clear, and though it is also found after shaking the mixture for only a short time, yet in most cases it will be most sure to measure with the plate entirely submerged in the paste.

The measurements recorded in Table III show that the reactions in the "paste" very quickly attain their final value; while the horizontal rows in this table show, as already mentioned, how the potential depends on the time that has elapsed after the addition of quinhydrone, the vertical columns of the table show the influence on the reaction of the time during which the soil has been treated with water. This varies from "immediately" (about $\frac{1}{2}$ minute) to 15 minutes, 25 minutes, 1 hour and 24 hours.

It should be noted that the vertical columns show the pH values found after the soil has been left as long as indicated, whereafter quinhydrone is added and the measurements made. The variations in the pH values are so small that they are practically of no importance. We find that the reactions in the soil-water mixtures almost instantly attain the pH value characteristic for the soil in question. This result agrees with the experiences of *Harald R. Christensen* and *S. Tovborg-Jensen*.

We conclude then that after shaking the soil-water mixture for a very short time (a few seconds) and measuring immediately with an electrode entirely submerged in the soil-water mixture, we measure a reaction corresponding to the equilibrium between soil and water.

c. *Is it possible with air-dried soil samples to make applicable reaction determinations?*

For the practical investigations of soils, it is very important to know whether air-drying a soil changes its chemical and physical nature in such a way, and so permanently, that after drying, the soil mixed with water does not, or but slowly show the same reaction as non-dried soil would show.

Air-drying may expel carbonic acid originating from biological processes or formed by transformation of bicarbonates to normal carbonates. Further the drying may change the surface

properties of the soil particles essentially, and change the soil colloids in a more or less non-reversible way. Air-drying presumably causes many other changes, and it is impossible to predict their effect on the pH value obtained in a soil-water mixture.

To test the matter experimentally we have determined the reaction of a series of soil samples of various kinds. The results are recorded in Table VIII. From each of the 18 soils in question, 3 samples were tested before and after air-drying. It was thus possible to compare the difference between the pH values of the

TABLE VIII.

Experiments on the influence of air-drying.

Measurements made in moist samples, and in the same samples after air-drying and rendering homogeneous.

Soil : water $\frac{1}{2}$.

No. of the sample.	Nature of the soil.	pH in moist samples			pH in air-dried samples			Diff.		
		Single	Av.	Single	Av.					
8102	heavy loamy	7.85	7.78	7.80	7.81	7.73	7.74	7.78	7.75	0.06
8153	light loamy	7.35	7.38	7.28	7.34	7.35	7.29	7.38	7.34	0
8136	" "	7.08	6.98	7.08	7.05	6.95	7.02	7.02	7.00	0.05
8105	heavy loamy	6.88	6.86	6.85	6.86	6.68	6.72	6.69	6.70	0.16
8110	loamy	6.68	6.64	6.60	6.64	6.58	6.51	6.55	6.55	0.09
8114	"	6.21	6.18	6.20	6.20	6.07	6.04	6.15	6.09	0.11
8125	sandy	5.78	5.80	5.78	5.79	5.66	5.63	5.66	5.65	0.14
8272	"	5.28	5.48	5.50	5.42	5.39	5.44	5.42	5.42	0
8193	sandy poor in humus	5.24	5.24	5.22	5.23	5.25	5.30	5.32	5.29	-0.06
7251	heavy loamy	8.33	8.35	8.33	8.34	8.20	8.20	8.28	8.23	0.11
05583	light sandy, rich in humus	7.84	7.88	7.82	7.85	7.64	7.65	7.65	7.65	0.20
05555	heavy loamy	7.14	7.00	7.14	7.09	6.98	6.98	7.00	6.99	0.10
7511	humus	6.68	6.70	6.70	6.69	6.72	6.72	6.70	6.71	-0.02
7187	heavy humus	6.50	6.50	6.58	6.53	6.38	6.38	6.40	6.39	0.14
7189	light sandy	6.36	6.30	6.44	6.37	6.21	6.25	6.30	6.25	0.12
7186	sandy	6.04	6.02	6.02	6.03	6.00	6.00	5.98	5.99	0.04
05552	heavy loamy	5.94	5.86	5.95	5.92	5.88	5.86	5.88	5.87	0.05
02304	light sandy, rich in humus	5.74	5.75	5.75	5.75	5.68	5.66	5.66	5.67	0.08
05551	heavy loamy	5.57	5.64	5.63	5.61	5.58	5.58	5.56	5.57	0.04

air-dried and non-air-dried samples with the exactitude of the measurements as a whole. The figures of the table show a tendency towards a slight difference in the pH values of the non-air-dried and the air-dried soil samples. In many cases however, the difference does not exceed the exactitude with which the measurements can be made. It is a curious fact that in cases, in which the difference is so great that it cannot exclusively be due to a measurement error, the air-dried soil shows a more acid reaction, i. e. a smaller pH than the non-air-dried soil. This is not the place for discussing why air-drying tends to cause greater acidity — the less so because our experiments do not exclude the possibility that other soils, when air-dried, might show the opposite tendency.

Our measurements *only* permit us to conclude that the *air-dried soil samples show pH values which correspond essentially to the values found with non-air-dried samples*. This statement seems important, because it is much easier to deal with soil of a well-defined condition, when it is air-dried than if it is not air-dried. In using air-dried soil, it is also possible to measure the reaction in a definite ratio between soil and water.

d. What is required of the qualities of the applied water?

Of course, for the preparation of the soil-water mixture, distilled water is to be used. However, distilled water often contains considerable quantities of CO₂ and it is necessary to remove the main part of it before the water can be applied.

Harald R. Christensen and Tovborg-Jensen (9) have recommended to use *boiled*, distilled water, aërated by a current of atmospheric air to remove the major part of the carbonic acid. The amount of CO₂ in the atmosphere is so small that by the above process it is possible to reduce the CO₂ content to less than 1 mg per litre. If a still lower CO₂ content is desired, this may easily be obtained by using atmospheric air entirely deprived of CO₂ by means of soda lime. After passing the soda lime the air should pass a thick layer of cotton to retain dust like particles of soda-lime.

For further test we have determined the reaction of a series of different soils, using boiled distilled water as well as aërated distilled water containing 1.0 mg CO₂ per litre, and finally,

ordinary distilled water which was found to contain 17.2 mg CO₂ per litre. With each of the 3 waters used, determinations were made in 3 samples of each of the soils tested. Table IX shows the results.

TABLE IX.
Experiment on the effect of CO₂ on pH.

pH value determined in the soil-water mixture 1 : 2.

Temperature 19 ° C. For the soil-water mixtures were used:

1. CO₂-free distilled water (boiled).
2. Aërated distilled water in equilibrium with normal CO₂ pressure of the atmosphere.
3. Distilled water without CO₂ removed. CO₂ content 17.2 mg per litre.

Three replicate determinations were made of each sample.

Measurement made immediately after the addition of water and quinhydrone.

No.	Condition of the sample.	boiled water.		Aërated water. CO ₂ content 1,0 mg. per litre.		ordinary distilled water. CO ₂ content 17,2 mg. per litre.	
		single	average	single	average	single	average
a	heavy loamy	8.20		8.23		8.13	
		8.20	8.22	8.20	8.22	8.10	8.11
		8.25		8.22		8.10	
b	loamy	7.90		7.88		7.59	
		7.93	7.91	7.90	7.89	7.68	7.63
		7.90		7.88		7.63	
c	sandy	7.12		7.05		6.88	
		7.12	7.11	7.10	7.09	6.86	6.86
		7.10		7.12		6.85	
d	sandy loam	7.08		7.01		6.76	
		7.06	7.06	6.96	6.98	6.67	6.75
		7.03		6.98		6.83	

No.	Condition of the sample.	boiled water.		Aërated water. CO_2 content 1,0 mg. per litre.		ordinary distilled water. CO_2 content 17,2 mg. per litre.	
		single	average	single	average	single	average
e	humus mixed with sand	6.16		6.21		6.16	
		6.14	6.15	6.19	6.20	6.14	6.15
		6.14		6.21		6.14	
f	sandy	6.35		6.54		6.35	
		6.35	6.40	6.58	6.54	6.33	6.34
		6.50		6.49		6.33	
g	loamy	5.55		5.57		5.60	
		5.64	5.60	5.58	5.58	5.64	5.60
		5.60		5.58		5.57	
h	sandy	6.16		6.21		6.16	
		6.14	6.16	6.21	6.19	6.16	6.17
		6.19		6.16		6.19	
i	light sandy	4.70		4.70		4.77	
		4.71	4.70	4.67	4.68	4.70	4.75
		4.70		4.67		4.77	

The figures in the table show that the water containing 17.2 mg CO_2 per litre gave, as might be expected, a too low pH value for basic and neutral soils; further, that there is no appreciable difference between the values when boiled or aërated water was used except in sample f, in which the difference in the average values increases to 0.14 in pH. But the separate measurements of the soil samples seem to show, however, that this sample was less homogeneous than the other soil samples. In these the difference between measurements with boiled and with aërated water is so small that it lies within the limits of experimental error.

We also note that the mixtures with water containing 1 mg CO_2 per litre sometimes show a higher, sometimes a lower pH value than the mixtures with boiled water. This small amount of CO_2 , then causes no change in a distinct (acid) direction.

We therefore recommend the use of boiled or aërated water. With an air-dried soil a defined and reproducible mixture is

then obtained. With unpurified distilled water or with non-air-dried soil defined mixtures may not be made.

It might be suggested that water containing a suitable amount of CO₂ could be used for making a soil-water mixture which would more closely correspond to natural soil conditions, than is the case when air-dried soil and aerated water are used. However, we have no basis for fixing how the CO₂ content of the water ought to be. Nor would it be better to aerate the soil-water mixture until equilibrium was attained with CO₂ of the atmosphere. Surely a well-defined and reproducible state would be obtained in this way. But, by this considerably more complicated measuring method, no "natural" state would be obtained. The "natural" state as emphasized, is absolutely *no defined state*, but changes with a series of external factors and with the biological conditions of the soil.

When we measure the reaction of a mixture of an air-dried soil and distilled water exempt (or nearly exempt) from carbonic acid, we succeed in *measuring a characteristic property of the very soil substance under such conditions that the varying factors of physical, chemical and biological nature (temperature, degree of moisture, microflora, etc.), which might influence the reaction, are eliminated in so far as it is possible.*

V. SOURCES OF ERROR IN USING THE QUINHYDRONE ELECTRODE IN pH DETERMINATIONS IN SOILS.

The various methods of reaction determination, may, under certain conditions, lead to erroneous determinations of pH. In this chapter we will discuss the sources of error due to the quinhydrone electrode.

a. Basic reactions.

While it is impossible to use the hydrogen electrode with accuracy in pH determinations of some soils, because the hydrogen current can gradually carry away CO₂ and change bicarbonates to normal carbonates, the quinhydrone electrode fails in the basic region. This is because one of the components of quinhydrone, hydroquinone, is a weak acid. Under basic conditions it forms salts. This changes the proportion quinone:hydroquinone, which in quinhydrone = unity. However, the quinhydrone electrode may be used in soil investigations up to

pH = 8.5 without risking appreciable errors in the reaction determinations. With more basic soils, hydroquinone will even be able to change the pH of the soil-water mixture. *Therefore the quinhydrone electrode should not be used in soil-water mixtures with pH above 8.5.*

b. Oxidation and reduction.

Selective adsorption.

In section II (p. 241) we mentioned that the oxidation of hydroquinone, the reduction of quinone, or the selective adsorption of these substances by the soil particles, were able to change the proportion quinone/hydroquinone so much from the value one, that wrong determinations of pH might be the result.

In the meantime, as we have likewise stated earlier, a rather large deviation from the ratio one may be tolerated, without introducing an important error in pH, because pH, like the potential, does not depend on the fraction quinone/hydroquinone, but on its logarithm. The relations may be seen in Table XI.

Among the very large number of control determinations with the hydrogen electrode made by *Harald R. Christensen* and *Tovborg-Jensen* (9) no Danish soils were found which showed indications of the effects discussed here.

On the other hand, *Harald R. Christensen* and *Tovborg-Jensen* (9) observed curious deviations in certain laterite soils from Africa, and *Brioux* and *Pien* (7), who have made valuable comparative investigations, also observed deviations in some French soils. In these cases it proved impossible to obtain agreement between pH determinations made with the hydrogen electrode and those made with the quinhydrone electrode.

We have made a series of investigations to test whether the deviations were due to an effect on the quinhydrone, by which the proportion between quinone and quinhydrone was changed. In these investigations 5 gm soil was shaken for 1 hour with 100 cc of a quinhydrone solution of a known composition. This was 0.01093 molar in regard to quinone and to hydroquinone, together 0.02186 molar.

After shaking the mixture was centrifuged and the quinone and hydroquinone in the clear liquid determined by titration with titanium chloride and with iodine. The results are recorded in Table X.

TABLE X.

	Molar concentrations			Quinone: hydroqui- none	$\Delta\pi$ volt	$-\Delta pH$
	Quinone	Hydroqui- none	Total			
originally African { A soils { B	0,01093	0,01093	0,02186			
	0,01246	0,00918	0,02164	1,36	0,0038	0,07
	0,01342	0,00943	0,02285	1,42	0,0042	0,07
French soils { C D E	0,01090	0,01111	0,02201	0,98	- 0,003	- 0,004
	0,01114	0,01084	0,02198	1,03	0,004	0,006
	0,01101	0,01096	0,02197	1,01	0,001	0,002

Under $\Delta\pi$ we find the influence which the deviation from 1 in the proportion between quinone and hydroquinone exerts on the potential. This influence is determined from the formula:

$$\Delta\pi = 0,0000992 \times T \times \log. \frac{[C_6H_6O_2]}{[C_6H_6O_2H_2]}.$$

In Table XI are shown corresponding values of $\Delta\pi$ and $-\Delta pH$ for various proportions between quinone and hydroquinone.

TABLE XI

Quinone Hydroquinone	$\Delta\pi$ volt	$-\Delta pH$
1,01	0,00012	0,002
1,02	0,00025	0,004
1,03	0,00037	0,006
1,04	0,00049	0,008
1,05	0,00061	0,018
1,10	0,00120	0,021
1,20	0,00229	0,040
1,30	0,00329	0,057
1,40	0,00422	0,073
1,50	0,00508	0,088
2,00	0,00869	0,152
10,00	0,02888	0,500

If the figures of the first column are the values of hydroquinone/quinone, the values of $\Delta\pi$ and ΔpH will obtain the same numeric values, but inverse signs of those in table XI.

Due to the fact that the potential depends on the logarithm of the proportion between quinone and hydroquinone, we note that the quinhydrone electrode has a strong buffer reaction to the variation in this proportion. Therefore, even though the quinhydrone solution in the experiments referred to in Table X is clearly affected by the substances in the soil, the effect $\Delta\pi$ on the potential is very small, and the effect ΔpH on the reaction, of no importance whatever.

As the sum quinone + hydroquinone, within the limits of experimental error, is unchanged, there can be no question of selective adsorption in these soils. The effect is observed in soils A, B, D and E, as an oxidation of hydroquinone to quinone, in C as a reduction of quinone to hydroquinone.

The experiments offer no explanation of the peculiarities of these soils.

c. Influence of salts.

By the determination of pH in soil-water mixtures, it has often been found that an addition of a neutral salt changes the reaction in acid direction. *Harald R. Christensen and Tovborg-Jensen* (9) have shown that even very small amounts of KCl are able to cause considerable changes in the pH value, and consequently it is important to prevent that salt from the KCl-agar-solution passes into the soil-water mixture by diffusion or in other ways.

In order to examine more closely the influence of salt on pH, the following experiments were made: A series of samples of various soils were mixed, some of them with pure water, others with KCl solutions of concentrations varying from 1 molar to 0.0001 molar. The pH's of the mixtures were determined. The results are shown in Table XII. We see from the figures in the table that the pH value always decreases with increased KCl concentration. We note further that KCl, at its greatest dilution 0.0001 molar, causes no measurable change in pH. Yet already with a KCl concentration of 0.001 the reaction is sensibly changed in acid direction. As in the measurement we use a concentrated KCl-agar-bridge between the electrodes, it is not excluded, as already mentioned, that some KCl may

be transferred to the soil-water mixture and give rise to erroneous determinations. *Hissink* and *van der Spek* (11) have examined this question by determining (by titration with AgNO_3) the amount of KCl which in the course of a certain interim passes from the agar tube into distilled water kept in a test tube of the same size as used for the soil examination. They found that after 22 hours, the liquids in the test tubes were 0.0002—0.0005 molar. As a rule a measurement only takes a few minutes and so, according to the figures in Table XII, there should be no error caused by salt diffusion from the agar tube. We have tested a series of agar tubes in the same way

TABLE XII.

Influence of KCl on the pH value of soil-water mixtures.
Soil-water = 1 : 2.

No. of sample	Nature of soil	pH in KCl of various molarities					
		0	0.0001 m.	0.001 m.	0.01 m.	0.10 m.	1.0 m.
5256	loamy	5.15	5.16	5.03	4.60	4.26	4.12
5340	heavy loamy	6.80	6.80	6.65	6.30	5.96	5.73
5277	light sandy, rich in humus	6.62	6.65	6.55	6.24	6.04	5.88
5255	sandy, rich in humus	5.53	5.54	5.36	5.04	4.76	4.50
5266	light sandy, rich in humus	5.91	5.94	5.84	5.58	5.37	5.13

and found approximately the same values as *Hissink* and *van der Spek*. Our experiments showed further that the small amounts of salt are transferred not so much by diffusion as by siphonage through the tubes and the agar mass. When care is taken that the surface of the liquid in the cylindrical glass is lower than the surface of the liquid in the test tube (Fig. 2) the said siphonage is prevented. Our measurements showed that in 72 hours the amounts of KCl transferred could hardly be measured.

d. *No specific influence of nitrates.*

The quinhydrone electrode may be used in a mixture of

0.1 molar HNO_3 and 0.1 molar HCl (*Biilmann*, (1, 2)). Consequently, it does not seem probable that the nitrates in the soil should have any chemical effect on the quinhydrone. In order to state that also under the conditions present in the soil, nitrates have no specific influence on the quinhydrone, a series of experiments were made in which potassium nitrate was added to the soil. The procedure was as follows:

To 20 gm soil in 100 cc water an amount of KNO_3 was added corresponding to 500 mgm NO_3 per kg soil. To another sample of the same soil the equivalent amount of potassium chloride was added. After 1 hour the pH was measured with the quinhydrone electrode as well as with the hydrogen electrode. With both electrodes the pH measurements were also made in the soils without the addition of KNO_3 or KCl .

The results are shown in Table XIII.

Table XIII.

Investigation on the effect of nitrates on the quinhydrone electrode in soil-water mixtures.

No. of the sample	pH. quinhydrone electrode			pH. H_2 -electrode.		
	without addition of salts	KNO_3	KCl	without addition of salts	KNO_3	KCl
87	8.38	8.29	8.29	8.45	8.34	8.32
19	8.02	7.88	7.88	7.90	7.76	7.80
26	8.00	7.82	7.84	7.90	7.82	7.78
99	7.84	7.59	7.56	7.74	7.56	7.53
67	7.75	7.56	7.58	7.55	7.62	7.64
31	7.62	7.58	7.60	7.64	7.56 ¹⁾	7.56
64	7.60	7.33	7.34	7.35	7.26	7.22
102	7.60	7.58	7.62	7.55	7.45	7.53
21	7.26	7.12	7.14	7.20	6.94	7.08
129	7.22	6.98	6.85	7.12	6.95	6.82
44	6.96	6.62	6.62	6.94	6.64	6.64
130	6.88	6.72	6.68	6.82	6.74	

We see from the figures that the addition of KNO_3 and KCl affected the pH. But as there is no difference between the effects of the two salts, it is not a specific effect of the NO_3^- ions, but the ordinary action of salts on the soil, which has already been mentioned.

e. *Influence of temperature.*

From the equation for the calculation of pH from the measured potential, we find, among other matters that temperature must be taken into account in the measurements. The Table XIV gives the values for $0.0001984 \times T$ from 10° C to 30° C .

TABLE XIV.

$$0.0001984 \times T = 0.0001984 \times (273 + t).$$

$t^\circ \text{ C.}$		$t^\circ \text{ C.}$		$t^\circ \text{ C.}$	
10	0.0561	17	0.0575	24	0.0589
11	0.0563	18	0.0577	25	0.0591
12	0.0565	19	0.0579	26	0.0593
13	0.0567	20	0.0581	27	0.0595
14	0.0569	21	0.0583	28	0.0597
15	0.0571	22	0.0585	29	0.0599
16	0.0573	23	0.0587	30	0.0601

If determinations of soil reactions are to be made on a large scale it may be impossible to use a thermostat, and therefore measurements may be made at "room temperature", that is: at not exactly known temperature of the mixture. Therefore it may be of practical interest to know to what extent a deviation of the temperature from the room temperature may influence the calculation of pH.

From the equation for calculation of pH:

$$\text{pH} = 2.03 + \frac{\pi}{0.0001984 \times T}$$

we see that the error introduced when the temperature is supposed to be T , whereas the actual temperature in the elec-

trode is $T + \Delta T$, becomes less, the smaller the value of π , i.e. the nearer pH lies to 2.03, and greater, the greater the value of ΔT .

In Table XV is shown the deviation ΔT , from the temperature used in the calculation, which may be tolerated at various values of π , when an exactitude of 0.01 resp. 0.05 in pH is desired. Only values of practical importance in soil investigations with the quinhydrone electrode are given, and the table shows deviations from 18°C; however, at 30°C. the figures will be of approximately the same order.

TABLE XV.

Error in pH ≤ 0.01			Error in pH ≤ 0.05		
ΔT	π	pH	ΔT	π	pH
(0.4°	0.421	9.32)	(2°	0.423	9.35)
0.5°	0.337	7.87	3°	0.283	6.93
0.6°	0.281	6.90	4°	0.213	5.72
0.7°	0.241	6.20	5°	0.171	4.99
0.8°	0.211	5.68	6°	0.143	4.51
0.9°	0.187	5.27	7°	0.123	4.16
1.0°	0.168	4.94	8°	0.108	3.90
2.0°	0.085	3.50	9°	0.096	3.69

The tables show clearly that a thermostat is not necessary, but that it is sufficient to measure the temperature of the room where the experiments are made, if, as in practice, an exactitude of 0.05 in pH is sufficient.

As indicated earlier, if we use the quinhydrone electrode with pH 2.03 as standard electrode, we benefit by the fact that this is always positive to the soil-electrode. The pH values in table XV correspond to the values of π when measured against the said quinhydrone standard electrode.

On account of the temperature error, it would be better to use an electrode with pH about 6. In soils, potentials would be measured not exceeding ± 0.15 volt, and consequently, even with an exactitude of 0.01 in pH, we could tolerate a temperature error of $\pm 1^\circ$.

Further, this electrode would practically have no diffusion potential, while with pH 2.03, there is a diffusion potential of some few tenths of a millivolt, which, however, may be quite neglected by soil research.

We will not bring this chapter to a close without mentioning quite other effects of temperature than that discussed above. In making a reaction determination of the soil-water mixture, pH is determined in an aqueous extract which is assumed to be practically in equilibrium with the soil.

The conditions of solution and hydrolysis, which determine the composition of the solution in equilibrium and therefore its reaction, naturally depend on temperature. It is then a question whether the pH within the temperatures used is changed so profoundly that it must be taken to account.

We have made a few experiments in which the soil samples were measured at 18°C and 30°C. It is to be emphasized that the standard electrode and the soil electrode must have the same temperature in order that the equation for the measurement of pH should count. The figures of the Table XVI show that the change in potential between 18° and 30° is only very feeble for the soils examined.

TABLE XVI.

Soil	18°		30°	
	π	pH	π	pH
a	0.199	5.47	0.200	5.36
b	0.289	7.03	0.294	6.92
c	0.285	6.96	0.289	6.84

. The experiments were made as follows. 10 gm soil in a test tube and 10 gm water in an other test were placed in the thermostat for some time in order to attain the temperature of the thermostat. Then soil and water were mixed, a little quinhydrone was added and the whole mixture was shaken in the test tube for a few seconds. After this the mixture was again

placed in the thermostat and the potential was measured in the usual way. 3 different soils were examined in this way at 18°, and new samples of the same soils were examined in exactly the same way at 30°C.

VI. PREPARATION OF QUINHYDRONE.

As quinhydrone is not furnished in standardized preparations, and as it is easily prepared from cheap materials, we give the following prescription for its preparation.

A solution of 1000 gm of ferric ammonium alum, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $24\text{H}_2\text{O}$, in 3000 cc distilled water at 65°C is poured into a solution of 250 gm hydroquinone in 1000 cc distilled water at 65°C while stirring. The mixture is cooled with cold water. Quinhydrone, which precipitates in fine, dark needles, is filtered with suction, and the precipitate is washed with 3000 cc distilled cold water and well sucked. The quinhydrone is then spread on a sheet of filter paper and covered with another sheet. It is dried for 1 or 2 days at *room temperature*. Yield 185 gm quinhydrone. The quinhydrone is kept in brown bottles with ground glass stoppers. The quinhydrone is rather sensitive to heat and must not be dried at higher temperatures.

VII. FINAL REMARKS.

In the previous chapters we have tried to give a description of the quinhydrone electrode in its behaviour to soils. We have endeavoured to give our proposals an experimental basis, and we have kept quite clear of polemics with other authors. By means of our experiments, we have aimed to give a positive contribution to the work of The International Society of Soil Science, and we hope that future work from members of the Society may elucidate questions which were not cleared up in this report. It was our intention to get the proposals examined by colleagues in other countries before the publication, but there has not been time for this very useful test before this Congress. So we present the report quite on our own responsibility and hope that until next Congress of Soil Science such tests may be carried out with soils of other origins than ours.

February 1927.

REFERENCES.

- 1) *Biilmann, Einar*: Kinhydronets Brinting, Copenhagen 1920.
- 2) *Biilmann, Einar*: Sur l'hydrogénéation des quinhydrônes. — Annales de Chimie 9^e série, XV, 109 (1921).
- 3) *Biilmann, Einar* and *Hakon Lund*: Sur l'électrode à quinhydrone. — Annales de Chimie 9^e série, XVI, 321 (1921).
- 4) *Biilmann, Einar*: Oxidation and Reduction Potentials of Organic Compounds. — Transactions of the Faraday Society, London, XIX, 819 (1923).
- 5) *Biilmann, Einar* and *Inger Krarup*: The temperature coefficient of the quinhydrone electrode. Journ. Chem. Soc., London, 125, 1954 (1924).
- 6) *Biilmann, Einar*: On the measurement of hydrogen ion concentrations in soils. — Journal of Agricultural Science, Cambridge, XIV, II, 232 (1924).
- 7) *Brioux, Ch. et J. Pien*: Emploi de l'électrode à quinhydrone pour la détermination du pH des sols. — Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Paris, 141 (1925) and Transactions of the Second Commission of the International Society of Soil Science, Volume A, Groningen 1926, p. 22.
- 8) *Christensen, Harald R.*: Untersuchungen über einige neuere Methoden zur Bestimmung der Reaktion und des Kalkbedürfnisses des Erdbodens. — Intern. Mitt. für Bodenkunde, 13, 12 (1923).
- 9) *Christensen, Harald R.* and *S. Tovborg-Jensen*: Untersuchungen bezüglich der zur Bestimmung der Bodenreaktion benutzten elektrometrischen Methoden. — Intern. Mitt. für Bodenkunde, 14, 1 (1924).
- 10) *Hettterschy, C. W. G.*: Ein Potentiometer für Massenarbeit. — Landwirtschaftliche Jahrbücher 1926, 216.
- 11) *Hissink, D. J. and J. van der Spek*: Die pH-Bestimmung des Bodens nach der Biilmann'schen Chinhydrondmethode. — Transactions of the Second Commission of the International Society of Soil Science, Volume A, Groningen 1926, p. 29.
- 12) *Hudig, J. and C. W. G. Hettterschy*: Ein Verfahren zur Bestimmung des Kalkzustandes in Humus-Sandböden. — Landwirtschaftliche Jahrbücher 1926, 207.
- 13) *Pierre, W. H.*: The H-ion conc. of soils as affected by carbonic acid and the soil-water ratio. — Soil Science, XX, 285 (1925).
- 14) *Veibel, Stig*: The quinhydrone electrode as a comparison electrode. Journ. Chem. Soc., London, 125, 2203 (1923).

(Received February 12th, 1927).
